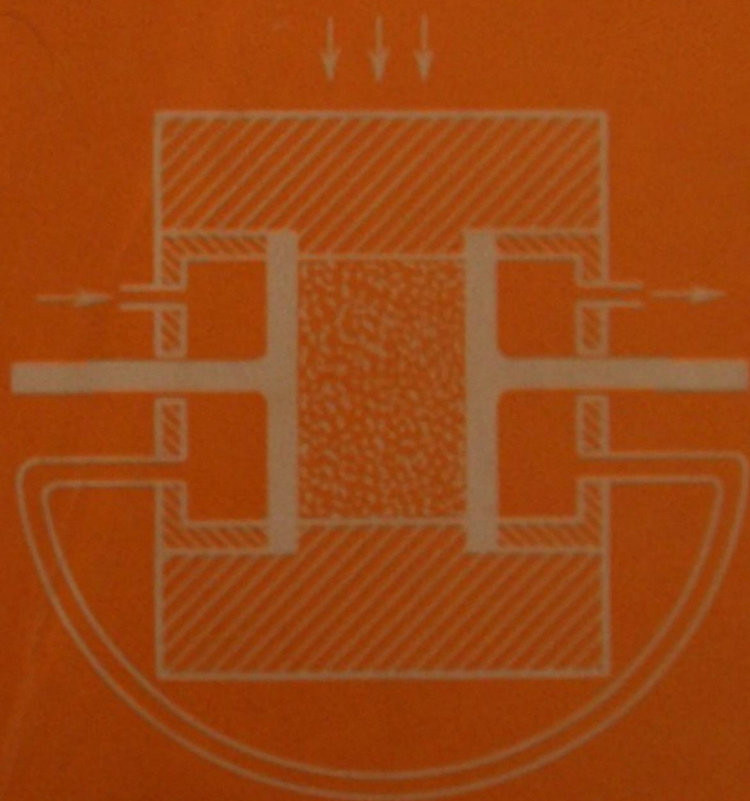


В. Н. ШУБИН, Т. А. ФРУНЗЕ, Ю. И. ШАРАНИН

# Кинетические исследования в импульсном радиолизе



АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ЭЛЕКТРОХИМИИ

В. Н. ШУБИН, Т. А. ФРУНЗЕ, Ю. И. ШАРАНИН

# КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ИМПУЛЬСНОМ РАДИОЛИЗЕ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1974

**Кинетические исследования в импульсном радиолизе.**  
Ш у б и н В. Н., Ф р у н з е Т. А., Ш а р а н и н Ю. И.  
М., «Наука», 1974, стр. 216.

Книга посвящена изучению кинетических и энергетических характеристик короткоживущих частиц, возникающих под действием импульсного ионизирующего излучения. Рассмотрена возможность применения нового в радиационной химии метода осциллирующего источника. Изложены способы математической обработки данных импульсных радиационно-химических измерений.

Книга предназначена для широкого круга исследователей, специализирующихся в области химической кинетики и радиационной химии, для преподавателей вузов и аспирантов.

Таблиц 20. Иллюстраций 101. Библ. 285 назв.

Ответственный редактор

доктор химических наук П. И. ДОЛИН

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Вторая четверть двадцатого века и особенно последние годы характеризуются резким увеличением объема научных работ, выполненных с использованием быстрых методов инициирования и детектирования исследуемых процессов или явлений. Примечательны при этом не только интенсивность разработки новых методов, но быстрота, а также масштабы внедрения их в практику научных исследований. Представляется, что такое положение не случайно, оно отражает определенную тенденцию в развитии научных исследований на современном этапе.

Известно, что любое исследование, имеющее своей целью решение фундаментальных научных и практических вопросов, требует накопления значительного объема экспериментального материала.

Примечательно, что время, требуемое для обработки накопленных данных, обычно существенно меньше, чем его расходуется для их получения. Диспропорция еще усугубляется наметившимся в последние годы широким использованием в практике обработки экспериментального материала на ЭВМ.

Разработка и внедрение в практику научных работ разнообразных импульсных методов ставят своей целью ускорить процесс получения экспериментального материала. Действительно, время непосредственного детектирования изучаемого явления сокращается в этих условиях до  $10^{-3}$  —  $10^{-12}$  сек, так что создается возможность быстрого варьирования управляемых параметров: состава системы и условий протекания исследуемого процесса. Все это резко сокращает время, требующееся для накопления необходимого объема экспериментального материала, и, следовательно, ускоряет процесс получения необходимой информации. Сказанное в полной мере относится к методам, разработанным в последние годы в радиационной химии.



Радиационная химия является, как известно, одной из областей химической кинетики. Спецификой радиационно-химических систем является то, что при действии излучения в них одновременно образуются окислительная и восстановительная компоненты. Так, в случае воды, с одной стороны, возникают радикалы  $\text{OH}$  и перекись водорода, а с другой — гидратированные электроны и атомы водорода. Частицы эти являются чрезвычайно реакционноспособными, и взаимодействие их с акцепторами заканчивается за доли секунды.

Поэтому до самого последнего времени единственным способом определения кинетических характеристик этих частиц являлся метод с использованием конкурирующих реакций в условиях трансформации радикалов, являющийся по сути дела модификацией уже традиционного конкурентного метода. Использование его в условиях стационарного облучения позволяет с достаточной уверенностью устанавливать механизм протекающего процесса, определять, какие реакции он включает, и находить величины отношений констант скорости конкурирующих реакций. Последнее дает возможность построить шкалу относительной реакционной способности различных акцепторов с тем или иным короткоживущим продуктом.

Однако при всех своих несомненных достоинствах метод конкурирующего акцептора имеет один существенный недостаток, а именно он является косвенным, поскольку кинетика процесса исследуется путем анализа по конечным продуктам после окончания облучения. Следствием этого явилась в ряде случаев неправильная оценка абсолютных величин констант скорости химического взаимодействия с участием ион-радикальных частиц.

Непосредственное исследование кинетики взаимодействия короткоживущих частиц с различными акцепторами стало возможным только с появлением в практике радиационной химии методов импульсного инициирования в сочетании со скоростным детектированием быстропротекающих процессов. Один из указанных методов, использующий в качестве источника излучения импульсный электронный ускоритель, носит общепринятое название импульсный радиолиз. Длительность инициирующего импульса может меняться от  $10^{-6}$  до  $10^{-12}$  сек, а доза в импульсе достигает  $10^{20}$  эв/см<sup>3</sup>, что позволяет создавать в облучаемой системе за очень короткие времена относительно высокие (до  $10^{-4}$  моль/л) концентрации реакционноспособных частиц, которые далее регистриру-

ются спектроскопически или каким-либо другим быстрым методом.

Изучение влияния температуры, фазового состояния и состава исследуемой системы на кинетические и спектральные характеристики первичных частиц дает возможность делать определенные заключения о природе этих частиц, а также о процессах их образования и гибели. Таким путем удастся также обнаружить и идентифицировать промежуточные продукты ряда реакций, что значительно уменьшает трудности в интерпретации кинетических данных, полученных стационарными методами.

Однако исследования в импульсном режиме, как правило, не дают представления о природе конечных стабильных продуктов. Кроме того, в ряде случаев кинетическая обработка данных, полученных импульсным радиолизом, осложняется необходимостью учета реакций взаимодействия короткоживущих частиц друг с другом. Этот недостаток преодолен в разработанном в теоретическом отделе Института электрохимии АН СССР методе осциллирующего источника, удачно сочетающем способ импульсного инициирования с анализом химических превращений по конечным продуктам. Его использование поэтому дает возможность надежно определять кинетические характеристики быстрых процессов без применения скоростных методов детектирования. Экспериментальное обоснование этого метода было впервые осуществлено авторами настоящей монографии.

В основу настоящей монографии положены результаты экспериментальных исследований, проводившихся в течение ряда лет в Институте электрохимии АН СССР, с использованием импульсного электронного излучения. Основными объектами, на которых получено большинство результатов, являлись вода и водные растворы.

Была поставлена задача провести систематические определения кинетических и спектральных характеристик короткоживущих частиц радиолиза воды в условиях возможно более широкого варьирования условий облучения: состава раствора, pH, мощности дозы излучения, температуры и т. д. Это было необходимо потому, что в литературе до настоящего времени мало работ, в которых исследования различных характеристик короткоживущих частиц проводились в условиях значительного изменения параметров изучаемой системы, а также источников излучения. Между тем анализ подобных данных может привести к определенным заключениям о механизме процесса гибели короткоживущих

частиц в чистой матрице и в растворах акцептора, о влиянии нейтральных добавок на эти процессы, о медленных стадиях процесса в различных условиях и т. д. В целях возможно более полного выяснения пределов общности изучаемого механизма или явления исследования распространялись и на более широкий круг объектов, в частности на замороженные системы, а также твердые молекулярные кристаллы. Это позволило правильно представить себе природу и механизм процессов образования и гибели генерируемых действием излучения частиц и сделать ряд общих выводов по этим вопросам.

Значительное влияние на формирование изложенных в монографии позиций авторов оказали критические замечания академика А. Н. Фрумкина, члена-корреспондента АН СССР В. Л. Тальрозе, доктора химических наук А. К. Пикаева и кандидата физико-математических наук В. М. Бякова.

Авторы выражают глубокую признательность сотрудникам отдела радиационной химии и теоретического отдела Института электрохимии АН СССР, сделавшим целый ряд ценных замечаний при обсуждении включенных в эту монографию экспериментальных результатов. Мы будем признательны всем лицам за полезные замечания и указания возможных неточностей.

## ВВЕДЕНИЕ

Кинетика химических реакций изучает скорость их протекания и зависимости ее от различных факторов: концентрации реагирующих веществ, температуры, давления, напряженности приложенных полей и т. п. Очень важно знать, с какой скоростью будет совершаться та или иная реакция в данных условиях и как нужно изменить эти условия, чтобы она протекала с желаемой скоростью.

В радиационной химии превращения веществ инициируются излучением. Поглощение энергии излучения вызывает значительные изменения в системе, а именно образование свободных или взаимодействующих с матрицей электронов, положительных ионов, свободных радикалов, а также различного рода возбужденных молекул облучаемого вещества, которые далее исчезают в результате быстрых реакций либо друг с другом, либо с введенными веществами — акцепторами.

В настоящее время общепринято, что результат любого радиационно-химического процесса можно объяснить наличием ряда промежуточных ступеней, по природе своей сходных с наблюдаемыми в обычных фотохимических или тепловых реакциях. Эта точка зрения была впервые четко сформулирована в 1936 г. Эйрингом, Хиршфельдом и Тейлором, обосновавшими применимость метода обычного кинетического анализа для описания наблюдаемых скоростей радиационно-химических процессов.

Наряду с процессами термического возбуждения, фотоиницирования и т. п. действие ионизирующих излучений представляет собой один из способов введения энергии в систему. Определенные различия, однако, существуют в первичных физических и химических актах поглощения энергии и, как следствие, в природе и пространственном распределении первичных химически активных частиц. Поскольку энергия частиц или квантов проникающего излучения велика по сравнению с энергией возбуждения и ионизации молекул, диссипация энергии вызывает два типа активации: электронное возбуждение и ионизацию молекул. Последние могут вступать в реакции либо непосредственно, либо расщепившись на менее крупные свободные радикалы или ион-радикалы, дальнейшими превращениями которых и будет определяться общее направление процесса. Как правило, возникающие в результате энерге-

тической (радиационной) активации частицы являются неравно-  
весными образованиями, т. е. такими, энергия активации воз-  
никновения которых из стабильных молекул чрезмерно велика,  
так что концентрация их в обычных условиях практически равна  
нулю.

Вследствие этого индуцируемые радиационно частицы могут  
взаимодействовать с акцепторами без энергии активации, и к  
настоящему времени изучено уже большое число реакций с кон-  
стантами скорости  $10^{10} - 10^{11}$  л/моль·сек. Скорость таких реакций  
приближается к скорости молекулярных столкновений, опреде-  
ляемой диффузией молекул реагирующих веществ.

Кинетика подобных диффузионно-контролируемых реакций  
обычно основывается на положениях, первоначально развитых  
Смолуховским [1] для скорости коагуляции коллоидов. Предпола-  
гая в этом рассмотрении, что диффузию молекул можно рассмат-  
ривать как движение макроскопических сферических частиц в  
жидкости, автор [1] провел физико-математический анализ про-  
цесса движения молекул растворенного вещества из объема рас-  
створа к поверхности сферы радиуса  $R$ . В таком подходе основным  
является зависимость мгновенной концентрации  $n(\text{см}^{-3})$  от рас-  
стояния до начала координат, безотносительно к направлению  
линии, связывающей это последнее с точкой, для которой эта кон-  
центрация фиксируется. Наиболее удобной является поэтому  
запись закона Фика в полярной форме

$$dn/dt = (D/r)\partial^2(rn)/\partial r^2. \quad (\text{B.1})$$

Решение этого уравнения представляет возможность опреде-  
лить скорость переноса молекул растворенного вещества  $A$  к  
поверхности  $r=R$ , т. е. число молекул типа  $A$ , которые в процессе  
диффузии достигают в течение одной секунды поверхности сферы.  
Если предположить далее, что рассматриваемая сфера сама имеет  
молекулярные размеры, допустим  $R_A + y$ , то полученную величину  
можно интерпретировать как число столкновений в одну секунду  
всех молекул типа  $A$  (и радиуса  $R_A$ ) с одной молекулой типа  $B$   
(радиуса  $R_B + y$ ). Тогда общее число столкновений в одну се-  
кунду между молекулами обоих типов составит

$$\begin{aligned} B^z_A &= 4\pi r^2 D_A \left( \frac{\partial n}{\partial r} \right)_{r=R_A+R_B} = \\ &= 4\pi r^2 D_A \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left[ n_0 \left( 1 - \frac{R}{r} + \frac{2R}{r \sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r-R}{2\sqrt{D_A r}}} \exp(-\omega^2) d\omega \right) \right] \right\} \simeq \\ &\simeq 4\pi D_A (R_A + R_B) n_A n_B. \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Здесь  $R_A$  и  $R_B$  — радиусы взаимодействующих частиц, выра-  
жение в квадратных скобках — решение уравнения (B.1) для



случая, когда в момент времени  $t_0=0$  значение  $n$  равно  $n_0$  повсюду вне сферы радиуса  $R$ , а в любой последующий момент  $n$  равно нулю при  $r \leq R$ .

Очевидно, что весь расчет может быть совершенно аналогично проведен для молекул типа В. В реальном случае ни молекулы А, ни молекулы В не являются покоящимися, и, чтобы учесть это, при расчете полного числа столкновений используется коэффициент диффузии для относительной диффузии реагирующих молекул ( $D_{AB}$ ). Тогда после перехода к молярным концентрациям получаем для константы скорости второго порядка

$$k_D = 4\pi R_{AB} D_{AB} N / 1000, \quad (B.3)$$

где  $N$  — число Авогардо.

Несмотря на то что уравнение (B.3) есть не более чем приближение вследствие допущений, игнорирующих молекулярную структуру жидкости и, таким образом, не принимающих во внимание эффекты «клетки» растворителя [2, 3], тем не менее оно дает общее представление о влиянии различного рода факторов. Если наблюдаемая константа сравнима по величине с вычисленными значениями  $k_D$ , это является непосредственным указанием на то, что реакция контролируется диффузией.

Впервые, по-видимому, Нойес [4] обратил внимание исследователей на то, что выведенное для определения числа столкновений химически инертных частиц выражение (B.3) несправедливо для химически активных частиц и что использование его в этом случае является некорректным. Химическое взаимодействие сталкивающихся частиц приводит к исчезновению первоначального чисто случайного <sup>1</sup> распределения реагирующих веществ в растворе и возникновению градиента концентрации, поддерживающего диффузионный поток, эквивалентный скорости, с которой взаимодействуют реагенты. Можно показать, что на стационарном участке средняя концентрация молекул В, подошедших для столкновения с молекулами А, составляет

$$c_B = c_\infty / (1 + k/4\pi R_{AB} D_{AB}), \quad (B.4)$$

где  $k$  — истинная константа скорости взаимодействия молекул А и В. Так как для скорости взаимодействия молекул А справедливо

$$v_A = k c_B = k c_\infty / (1 + k/4\pi R_{AB} D_{AB}), \quad (B.5)$$

легко видеть, что измеряемая в этих условиях величина константы скорости реакции 2-го порядка представляет собой не дей-

<sup>1</sup> Предположим, что в момент времени  $t=0$  каким-то неизвестным способом удалось «сконструировать» раствор, содержащий молекулы А и В, могущие между собой взаимодействовать. Тогда начальное взаимное расположение молекул А и В будет чисто случайным, так что будет наблюдаться непрерывный переход от пар непосредственно соприкасающихся к находящимся на среднестатистическом расстоянии.

ствительную, а некоторую наблюдаемую величину, истинное значение которой определяется величиной слагаемого  $k/4\pi R_{AB} D_{AB}$  в знаменателе <sup>2</sup>.

Полученное Нойесом общее решение рассматриваемого процесса взаимодействия показывает, что для времен  $\geq 10^{-11}$  сек константа скорости реакции будет изменяться во времени и дается выражением

$$k_t = \frac{4\pi R_{AB} D_{AB}}{1 + 4\pi R_{AB} D_{AB}/k} \left[ 1 + \frac{R_{AB}}{(1 + 4\pi R_{AB} D_{AB}/k) \sqrt{\pi D_{AB} t}} \right]. \quad (B.6)$$

Процесс приближения к стационарной скорости совершается весьма быстро, так что уже при временах измерения  $\sim 10^{-7}$  сек  $k_t$  отличается от

$$k_{ст} = 4\pi R_{AB} D_{AB} / (1 + 4\pi R_{AB} D_{AB}/k) \quad (B.7)$$

всего на 1%.

В случае ионных реакций на процесс диффузии оказывает влияние кулоновское взаимодействие реагирующих ионов. Возникающий эффект учитывается в следующем уравнении, предложенном для этого случая Дебаем [5]:

$$\frac{N}{4\pi r^2} = -D_{AB} \left( \frac{dn}{dr} + \frac{1}{kT} \frac{du}{dr} n \right), \quad (B.8)$$

где  $u$  — энергия взаимодействия;  $N$  — число частиц, проходящих в 1 сек через  $1 \text{ см}^2$  поверхности сферы вследствие суммарного действия существующего градиента концентрации и электростатического взаимодействия. Решение его дает возможность определить поправку, учитывающую влияние кулоновского взаимодействия между частицами на полное число столкновений между ними, с введением которой формула (B.7) превращается в

$$k_{ст} = \frac{4\pi R_{AB}^* D_{AB} N [\delta / (\exp \delta - 1)]}{1000 (1 + 4\pi R_{AB}^* D_{AB}/k)}, \quad (B.9)$$

где

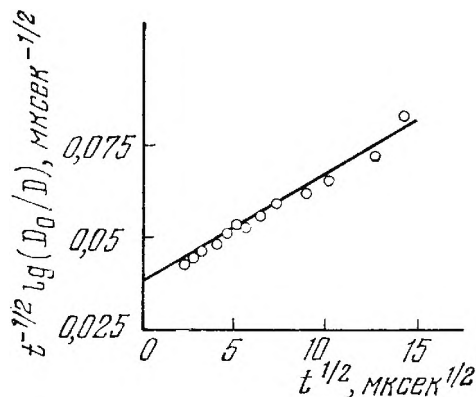
$$R_{AB}^* = 1 / \int_{R_{AB}}^{\infty} \exp(u/kT) (dr/r^2) \text{ и } \delta = z_A z_B e^2 / \epsilon k T R_{AB}.$$

<sup>2</sup> Записанные уравнения дают возможность оценить справедливость обычно принимаемого кинетического приближения о равновесном статистическом распределении реагирующих молекул в растворе. Очевидно, это условие будет выполняться при

$$k \ll 4\pi R_{AB} D_{AB}.$$

Для обычных молекул величина  $R_{AB}$  составляет несколько ангстрем, а коэффициент диффузии для маленьких молекул и обычных растворителей ненамного превышает  $10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ . При этом величина наблюдаемой константы будет в пределах 1% совпадать с ее истинным значением в случае, если  $k < 10^{-14} \text{ см}^3/\text{сек}$  ( $10^7 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ ). Более высокое значение приведет к существенно большим отклонениям.

**Рис. 1.** Временная зависимость константы скорости взаимодействия  $e_{\text{гидр}}^-$  с нитрат-ионом в LiCl-стеклах при 189°K



Множитель  $\delta/(\exp \delta - 1)$ , появляющийся в выражении для  $k_{\text{ст}}$  при взаимодействии заряженных частиц, не слишком чувствителен к размерам ионов, но, как видно из табл. 1, заметно изменяется в зависимости от знака заряда. Для реакций противоположно заряженных ионов этот коэффициент лежит между 1 и 10, так что  $k_D$  составляет  $10^{10} - 10^{11}$  л./моль·сек.

Как уже говорилось выше, длительность перехода к стационарной скорости процесса взаимодействия при комнатной температуре весьма мала. Представляется, однако, что охлаждение образца, снижающее скорость диффузии взаимодействующих частиц, должно приводить к заметному замедлению начального этапа до времен, при которых изменение константы скорости реакции может быть зафиксировано существующими методами. Справедливость подобного предположения была подтверждена Дейнтоном и сотрудниками [6], исследовавшими кинетику взаимодействия  $e_{\text{гидр}}^-$  с ионами нитрата в щелочных водных стеклах при 77° K. Использование уравнений (В.6) и (В.7) приводит в этом случае к следующему выражению для кинетики гибели гидратированного электрона:

$$-\ln \frac{[e_{\text{гидр}}^-]}{[e_{\text{гидр}}^-]_0} = [\text{NO}_3^-] \left\{ k_{\text{ст}} t + \frac{k_{\text{ст}}^2 t^{1/2}}{2 (\pi D_{\text{AB}})^{3/2}} \right\}, \quad (\text{В.10})$$

где  $k_{\text{ст}} = 4\pi R_{\text{AB}} D_{\text{AB}} \delta/(\exp \delta - 1)$ .

Таблица 1  
Зависимость величины  $\delta/(\exp \delta - 1)$  от параметров реагирующих частиц

$z_A z_B$	$R_{\text{AB}}, \text{\AA}$				$z_A z_B$	$R_{\text{AB}}, \text{\AA}$			
	2,0	5,0	7,5	10,0		2,0	5,0	7,5	10,0
2	0,005	0,17	0,34	0,45	—1	3,7	1,9	1,6	1,4
1	0,10	0,45	0,60	0,69	—2	7,1	3,0	2,2	1,9

Графическое решение уравнения (В.10) по экспериментальным данным работы [7] представлено на рис. 1. Наклон полученной прямой равен, очевидно,  $k_{\text{ст}} [\text{NO}_3^-]$ , а величина отсекаемого на оси ординат отрезка равна  $k_{\text{ст}}^2 [\text{NO}_3^-] / 2 (\pi D_{\text{AB}})^{3/2}$ . Результаты этой работы, таким образом, свидетельствуют в пользу обоснованности предложенных Нойесом уточнений уравнения Дебая — Смолуховского. Особенно значимыми эти эффекты становятся в случае коротковременных измерений при низких температурах.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *M. Smoluchowski*. Z. phys. Chem., **92**, 129 (1971).
2. *J. Frank, E. Rabinovitch*. Trans. Faraday Soc., **30**, 120 (1934).
3. *E. Rabinovitch, T. Wood*. Trans. Faraday Soc., **32**, 1381 (1936).
4. *R. M. Noyes*. In «Progress in Reaction Kinetics», v. 1. Ed. *G. Porter*. New York, Pergamon Press, 1961, p. 297.
5. *P. Debye*. Trans. Electrochem. Soc., **82**, 265 (1942).
6. *L. Baulch, F. S. Dainton, H. Sieger, D. A. Woodward*. Trans. Faraday Soc., **62**, 2200 (1966).
7. *F. S. Dainton*. Ber. Bunsen Ges., **75**, 608 (1971).

## ГЛАВА I

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ БЫСТРЫХ РЕАКЦИЙ

Согласно общепринятым в настоящее время представлениям, в случае воды и водных растворов результатом действия излучения является образование гидратированных электронов, атомарного водорода, радикалов ОН и других частиц, которые далее исчезают в результате быстрых реакций с акцептором или между собой.

Понятие «быстрая реакция» относительно неточно и расплывчато, но им тем не менее часто пользуются. Оно возникло на заре химической кинетики и означало первоначально реакцию, быструю по сравнению с временем, необходимым для смешения реагентов и наблюдения обычными методами: так, реакция с периодом полураспада секунда или меньше, согласно этому критерию, считалась быстрой. Однако, например, реакция 2-го порядка может иметь очень высокую константу скорости и все же протекать сравнительно медленно, если только концентрации достаточно малы; наиболее высокая константа скорости для реакций 2-го порядка, которую можно определить в этих условиях, зависит от чувствительности метода детектирования и его временной разрешающей способности. Аналогично реакции, являющиеся быстрыми при комнатной температуре, могут быть в ряде случаев относительно просто исследованы при температурах, более низких. Следовательно, в широком смысле слова понятие «быстрая реакция» можно применять к реакциям, которые при обычных температурах и концентрациях нельзя исследовать традиционными методами.

В процессе развития методов определения кинетических характеристик быстрых реакций были разработаны экспериментальные методики, различающиеся либо способом инициирования короткоживущих частиц, либо способом детектирования процессов их гибели.

Особняком стоят методики, в которых скорость химического процесса искусственно снижалась до значений, доступных для измерения обычными методами. Радиационно-химические варианты отмеченных методов будут рассмотрены в этой и последующих двух главах.



## МЕТОД ОБЛУЧЕННОЙ СТРУИ

Наиболее простым методом инициирования химических реакций является смешение растворов двух способных взаимодействовать друг с другом веществ. Непосредственно в момент смешения система скачком переходит в неравновесное (нестабильное) состояние, так что для описания ее дальнейшего поведения может быть применен физико-математический анализ, упомянутый во «Введении». Характерной особенностью здесь является то, что действующий агент вводится в систему извне в виде некоторого материального ингредиента. Вследствие этого подобный способ оправданно назвать материальным (или внешним) инициированием.

Обычное механическое смешение происходит за время порядка нескольких секунд и поэтому не дает возможности исследовать даже наиболее медленные из быстрых реакций. Весьма значительного ускорения, однако, удастся достичь, соединяя быстрые струи этих растворов в соответствующим образом сконструированной смесительной камере [1]. Весьма удачной радиационно-химической модификацией струевых методов явилась опубликованная работа Цапского и Бельского [2]. Эти исследователи использовали в своих экспериментах метод непрерывной струи в сочетании с кинетическим приемом быстрой остановки инициированной реакции путем мгновенного смешения с «тушителем» — химическим реактивом, прекращающим протекание реакции.

Схема примененной в этой работе установки представлена на рис. 2. Два мотора 3 прогоняли два раствора из сосудов 1 через трубки небольшого диаметра до смесительной камеры 4, откуда они направлялись в приемник. Один из растворов, который являлся собственно исследуемым, пропусклся через тонкостенную трубку из стекла «пирекс» небольшого диаметра, в котором облучался электронами от ускорителя Ван де Граафа (2) на определенном расстоянии перед смесительной камерой. Другой раствор содержал избыток реактива, реагирующего с активными частицами.

Поскольку для результатов эксперимента решающее значение имело быстрое и эффективное смешивание, особое внимание было уделено конструкции смесительной камеры. Здесь был использован опыт, накопленный при разработке струевых методов [3]. Был применен смеситель с четырьмя соплами<sup>1</sup> (по два для каждого раствора), расположенными тангенциально, чтобы жидкость приобретала вращательное движение, ускоряющее смешивание (см. рис. 2). Смесительная камера такой конструкции и обычно используемые скорости потока обеспечивают смешивание на 97—

---

<sup>1</sup> Такие смесительные камеры можно изготавливать из стекла, пластмассы и металла и цементом укреплять их на трубке для наблюдения. Имеются и более сложные смесители, имеющие до 24 сопел [4].

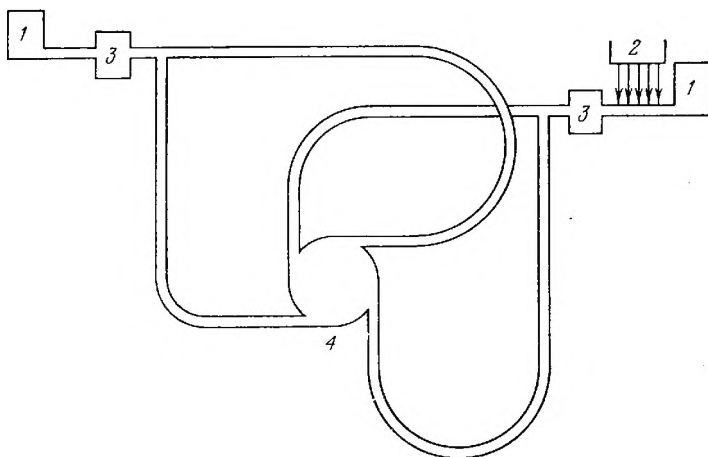
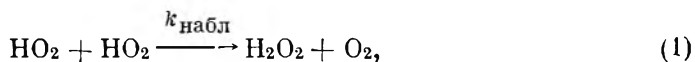


Рис. 2. Смесительная ячейка для струевой техники в радиационно-химической модификации

98% через 1 мсек после выхода из смесительной камеры. Это и есть самое малое время жизни короткоживущих продуктов, которые могут быть надежно зарегистрированы данным методом.

Интервалы от облучения до смешения с раствором реагента-тушителя варьировались путем изменения скорости протекания, диаметра трубки и расстояния от облучаемого участка до смесителя. Скорость течения колебалась от 2 до 5 см<sup>3</sup>/сек. Тонкостенная трубка, в которой проводилось облучение, имела диаметр от 0,1 до 0,175 см. Зная эти величины, легко определить линейную скорость течения в трубке  $v$ , которая в ходе экспериментов изменялась от 1,5 до 6 м/сек. Расстояние  $l$  до смесительной камеры, очевидно, соответствует времени  $t = l/v$ , поэтому можно изучать короткоживущие продукты с периодом полураспада такого порядка или больше.

Первым объектом исследования являлась реакция рекомбинации радикалов  $\text{HO}_2$ . Гидроперекисные радикалы относительно малоактивны, и при использовавшихся концентрациях  $10^{-5} \text{ M}$  и ниже скорость реакции рекомбинации оказалась доступной для исследования рассматриваемым методом. Кинетическая обработка полученных данных довольно проста и проводилась следующим образом. Принимая, что единственным процессом гибели  $\text{HO}_2$  является реакция рекомбинации



можно записать следующее уравнение для скорости гибели гидроперекисных радикалов

$$-d[\text{HO}_2]/dt = 2k_{\text{набл}}[\text{HO}_2]^2. \quad (1.1)$$

Разделяя переменные и интегрируя, получаем уравнение, которое и применимо для графического анализа:

$$\frac{1}{[\text{HO}_2]_t} = 2k_{\text{набл}}t + \frac{1}{[\text{HO}_2]_0} = 2k_{\text{набл}}t + \frac{1}{G_{\text{HO}_2}I\tau/100N}. \quad (1.2)$$

Здесь  $[\text{HO}_2]_t$  и  $[\text{HO}_2]_0$  — соответственно текущая и начальная концентрация радикалов  $\text{HO}_2$ ;  $t=l/v$  — время до смешения;  $G_{\text{HO}_2}$  — выход гидроперекисных радикалов;  $I$  — мощность дозы (эв/л·сек);  $N$  — число Авогадро;  $\tau$  — время облучения, равное диаметру пучка  $d$ , деленному на скорость прокачки  $v$ . Как видно, при постоянном  $l$  величина  $1/[\text{HO}_2]_t$  должна быть линейной функцией величины, обратной интенсивности облучения ( $1/I$ ).

Графическое решение уравнения (1.2) представлено на рис. 3. Угловой коэффициент наклона составляет  $G_{\text{HO}_2}\tau/100N$  и отрезок на оси равен  $2k_{\text{набл}}t$ , где  $t$  — время до смешения.

Описанным способом были определены величины наблюдаемой константы взаимодействия в растворах с различными рН. Эти данные представлены на рис. 4.

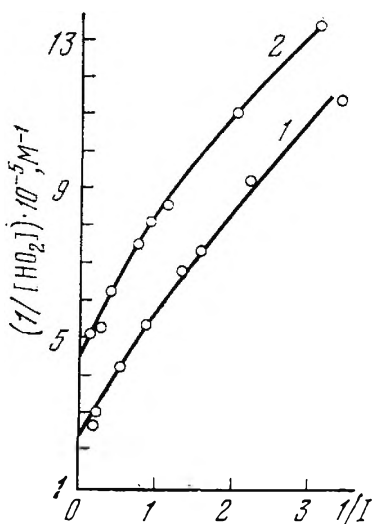
Однако наиболее примечательным моментом этой работы явилось обнаружение новой, относительно долгоживущей окислительной частицы, время жизни которой достигает  $\tau_{1/2} \simeq 2$  сек. Возникает она только в присутствии кислорода, как было предположено, по реакции



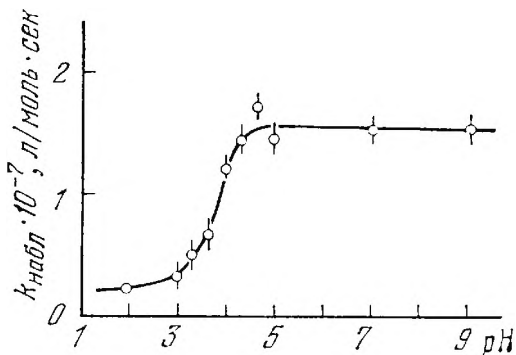
Образование ее впоследствии было подтверждено в ряде других работ [5, 6]

**Рис. 3.** Влияние мощности дозы электронного пучка на кинетику гибели  $\text{HO}_2$  при рН 4,0; одна условная единица соответствует  $10^{20}$  эв/см<sup>3</sup>·сек

Время до смешения, мсек: 1—10,7; 2—20



**Рис. 4.** Константа взаимодействия радикалов  $\text{HO}_2$  в растворах различной кислотности

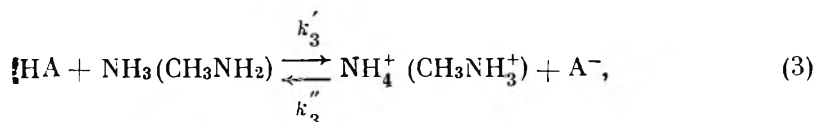


## СМЕЩЕНИЕ РАДИАЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ

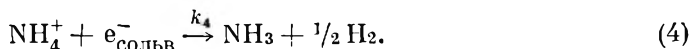
Существенно более быстрым является способ внутреннего или энергетического инициирования, в котором химически активное вещество тем или иным способом генерируется в объеме исследуемой системы. Одним из первых применений такого подхода явилось инициирование химической реакции в результате сдвига равновесия.

Возможность установления таких промежуточных квазиравновесий для случая реакций с участием сольватированного электрона недавно была подробно обоснована Дьювалдом [7] на примере кинетических исследований взаимодействия металлического натрия и цезия с водой, этиловым и бутиловым спиртами в аммиаке и метиламине. Выбор последних для исследования определялся тем, что эти растворители сами по себе медленно взаимодействуют с  $e_{\text{сольв}}^-$ .

Результаты исследований указывают на существование в этих условиях равновесия диссоциации указанных слабых кислот:



так что в реакцию с  $e_{\text{сольв}}^-$  вступает не сама недиссоциированная молекула, а образующийся протонированный катион



В результате скорость исчезновения  $e_{\text{сольв}}^-$  в этих условиях описывается относительно сложным выражением

$$\frac{de_{\text{сольв}}^-}{dt} = \frac{k_4' k_3 [e_{\text{сольв}}^-] [\text{HA}]}{k_3'' [\text{A}^-] + k_4 [e_{\text{сольв}}^-]} \quad (1.3)$$

и должна изменяться в течение взаимодействия. Это полностью подтверждается представленными на рис. 5 результатами измерений, свидетельствующими о постепенном снижении с течением времени скорости реакции, несмотря на то что концентрация  $e_{\text{сольв}}^-$  сохраняется достаточно высокой. Это обусловлено, по-видимому, постепенным приближением, вследствие повышения концентраций  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2$ , к условиям возникновения термодинамического равновесия по реакциям:



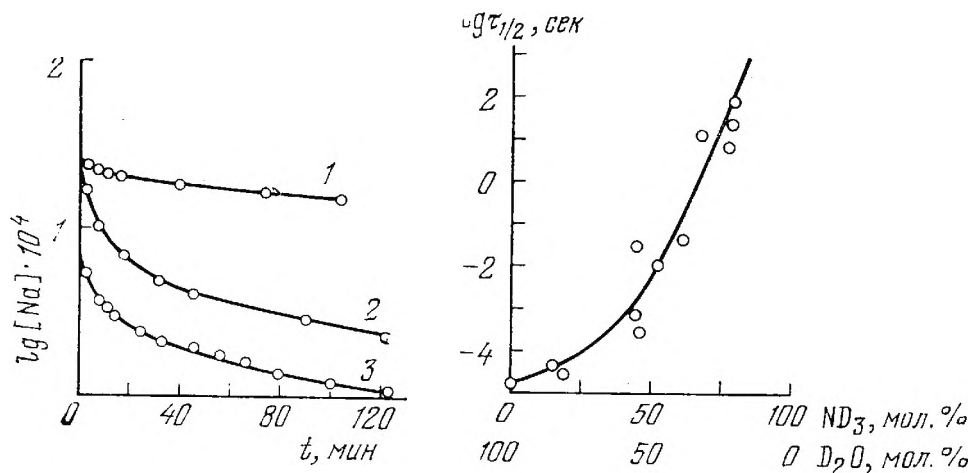


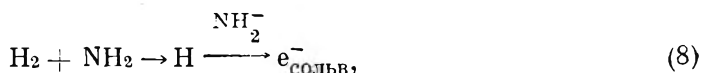
Рис. 5. Временная зависимость изменения концентрации металлического натрия при взаимодействии со слабыми кислотами в жидком аммиаке

1 —  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 8,19 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  при  $-45^\circ\text{C}$ ; 2 —  $[\text{H}_2\text{O}] = 8,93 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  при  $-33,9^\circ\text{C}$ ; 3 —  $[(\text{CH}_3)_3\text{COH}] = 1,54 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  при  $-33,9^\circ\text{C}$

Рис. 6. Время «полужизни» при взаимодействии сольватированного электрона с водой в водно-аммиачных смесях при  $25^\circ\text{C}$

Согласно теории химической кинетики, такое равновесие является мобильным и его можно сместить изменением энергетического состояния системы в результате, например, воздействия ионизирующих излучений.

Вероятное подтверждение этому представили результаты Белони и Ренодье [8], которые обнаружили существенную интенсификацию обратных реакций при облучении  $\gamma$ -лучами насыщенных молекулярным водородом  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  растворов  $\text{KNH}_2$  в жидком  $\text{NH}_3$ . Растворенный водород в этих условиях взаимодействует с окислительным радикалом  $\text{NH}_2$  или его щелочной формой по реакции (7), образуя в конечном итоге  $\text{e}_{\text{сольв}}^-$



что эквивалентно замене  $\text{KNH}_2$  на металлический калий. Трансформация окислительной компоненты радиолитического процесса снижает ее стационарную концентрацию и, как следствие, скорость релаксационных взаимодействий с сопряженными продуктами радиолитического процесса. В результате присутствие растворенного водорода смещает равновесие образования—гибели  $\text{e}_{\text{сольв}}^-$ , инициированное действием облучения, и приводит к резкому увеличению времени жизни его в этих условиях:  $\tau_{1/2} \approx 1 \div 2$  часа.

Возможность смещения равновесия, предположенного Платцманом [9], подтверждается также результатами исследования [10,



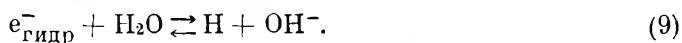
11] об изменении скорости гибели  $e_{\text{сольв}}^-$  в водно-аммиачных смесях различного состава, которое проводилось методом импульсного радиолиза [10, 11]. В полном согласии с уравнением (I.3), было установлено, что время жизни исчезающего в реакции с  $\text{NH}_4^+$  сольватированного электрона увеличивается почти экспоненциально (рис. 6) с уменьшением содержания  $\text{H}_2\text{O}$ , достигая при содержании 80 мол. % аммиака продолжительности 100 сек.

Другим возможным способом смещения радиационного равновесия является значительное изменение давления облучаемой системы, влияющее в соответствии с уравнениями

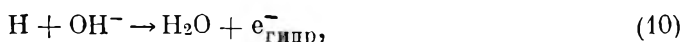
$$d \ln K/dP = -\Delta V/RT \quad \text{и} \quad d \ln k/dP = -\Delta V^\ddagger/RT, \quad (\text{I.4})$$

где  $K$  и  $k$  — соответственно константы равновесия и скорости;  $\Delta V$  и  $\Delta V^\ddagger$  выражают разность объемов реакционных продуктов или активированного комплекса и реагентов соответственно.

Начало радиационно-химическим исследованиям в этом направлении было положено работами Бертона и Хентца [12], исследовавших влияние изменения давления в облучаемой системе на кинетику. Одним из заслуживающих упоминания результатов этих работ является исследование влияния изменения давления в облучаемой системе на кинетику установления равновесия в реакции взаимодействия  $e_{\text{гидр}}^-$  с водой] [13]:



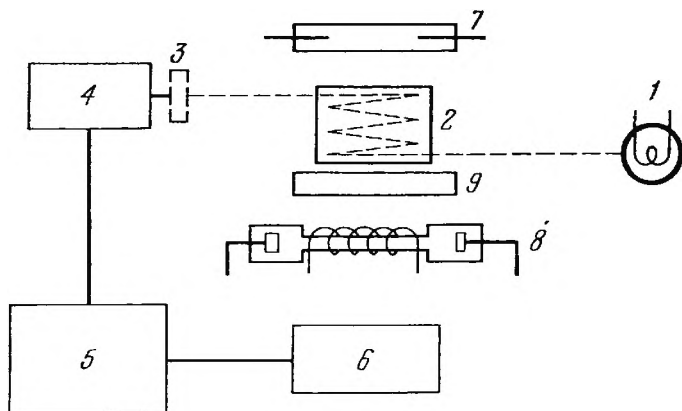
На основании этих данных было рассчитано изменение парциального молярного объема в реакции



полученное равным  $5,9 \text{ см}^3/\text{моль}$  [14]. Комбинируя далее полученное значение с другими известными из литературы величинами, удалось оценить абсолютное значение парциального молярного объема  $e_{\text{гидр}}^-$ , равное  $1,7\text{—}2,7 \text{ см}^3/\text{моль}$ , и объем полости, занимаемой электроном, равный  $1\text{—}6 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

Все рассмотренные выше методы не являются в буквальном смысле этого слова релаксационными, поскольку используемое в них смещение равновесия не является скачкообразным. Существенно новым шагом в этом направлении представляется использование импульсного инициирования. Оно позволяет не только исследовать кинетические характеристики известных равновесных систем, но также и получить доказательства существования равновесий в тех случаях, когда последние только предполагались. Наглядным свидетельством тому является опубликованная в 1970 г. работа Гопинатана, Харта и Шмидта [15].

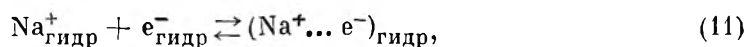
Рис. 7 схематически изображает использованную ими аппаратуру. Гидратированные электроны непрерывно со скоростью



**Рис. 7.** Схема аппаратуры для смещения радиационного равновесия

1 — ртутная лампа; 2 — рабочая ячейка; 3 — система фильтров, выделяющая полосу 700 нм; 4 — фотоэлектронный умножитель (ФЭУ); 5 — усилитель-анализатор; 6 — самописец; 7 — ртутная лампа низкого давления с ультрафиолетовым фильтром; 8 — ксеноновая лампа-вспышка; 9 — боковой фильтр

10 нмоль/сек генерируются в облучаемой ртутной лампой кварцевой ячейке за счет фотолиза насыщенных водородом растворов NaOH с pH11. Согласно предположению, сделанному ранее в работе [16], электроны в растворах щелочей могут захватываться в ловушках за счет обратимой ассоциации—диссоциации

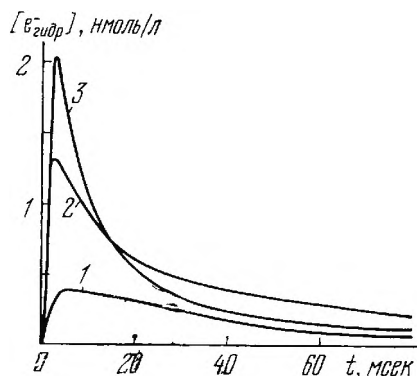


что изменяет кинетику гибели  $e_{\text{гидр}}^{-}$ . Очевидно, равновесие (11) может быть сдвинуто при возбуждении светом, для чего использовалась импульсная ксеноновая лампа. Результаты действия световой вспышки на растворы различного состава изображены на рис. 8. Эксперимент, как видно, свидетельствует о существовании в этих условиях динамического равновесия (11), сдвигаемого энергетической вспышкой в сторону образования дополнительного количества детектируемых  $e_{\text{гидр}}^{-}$ . Возврат системы к прежнему состоянию равновесия запаздывает по сравнению с моментальным изменением условий, причем наблюдаемое время релаксации, как его называют, дает возможность оценить кинетические характеристики участвующих в установлении равновесия реакций (глава VI.)

Интервал времен превращения, доступных измерению основанными на изложенном принципе методами, получившими общее название релаксационных, оказывается в пределах от  $10^{-9}$  до 1 сек. Как видно, главное ограничение заключается в том, что можно изучать только обратимые реакции вблизи положения равновесия. Как правило, релаксационные методы не приводят к каким-либо значительным изменениям в системе, а только смещают равновесие. При этом даже указанное смещение следует выбрать небольшим, чтобы для математического описания

**Рис. 8.** Фотодиссоциация комплекса  $e^-_{\text{гидр}}$  при фотолизе насыщенных водородом растворов с pH 11

- 1 — темновой опыт;  
2 — при свете ртутной лампы (ток 2а);  
3 — то же, к раствору добавлено 0,01 М  $\text{NaClO}_4$



можно было применять линейные дифференциальные уравнения [4].

Отмеченные недостатки удалось преодолеть путем разработки различного рода импульсных методов инициирования, в которых с целью введения энергии используются лампы-вспышки, импульсные СВЧ-генераторы, а также линейные либо разрядного типа ускорители заряженных частиц. Методы эти оказались особенно перспективными для исследования реакций частиц радикального и ион-радикального типа, а также возбужденных молекул.

### ИМПУЛЬСНЫЙ РАДИОЛИЗ

Непосредственное исследование кинетики взаимодействия возникающих при действии излучения короткоживущих частиц с различными акцепторами стало возможно только с появлением в практике радиационной химии метода импульсного радиолиза. В качестве источника излучения в этом случае используется импульсный ускоритель с длительностью импульса  $10^{-3} - 10^{-12}$  сек. Формирование энергетического импульса осуществляется разными методами в зависимости от типа ускорителя [17—20].

Все исследования, проводившиеся авторами настоящей монографии, были выполнены с использованием серийного линейного ускорителя У-12 с энергией электронов на выходе  $4 \pm 1,2$  Мэв и током в импульсе до 100 ма.

Серийный ускоритель У-12 предназначен для непрерывной посылки импульсов с частотой 400 гц. Поэтому для генерации одиночных импульсов в Институте электрохимии АН СССР под руководством В. И. Петровского была разработана специальная приставка. Принцип ее работы заключается в том, что со специального дополнительного модулятора на инжектор ускорителя подается одиночный прямоугольный импульс напряжения синхронно с одним из импульсов основного модулятора, работающего на волновод непрерывно с частотой 400 гц.

Передний и задний фронты составляли  $\sim 10\%$  от максимальной длительности импульса (рис. 9). Варьирование дозы в импульсе

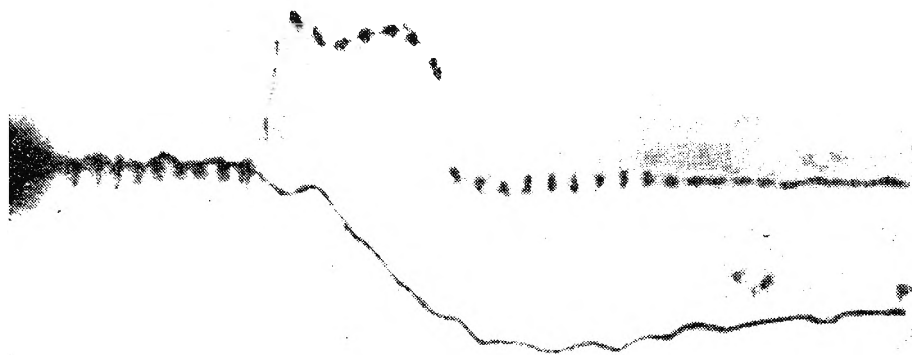


Рис. 9. Синхронная осциллограмма импульса электронного ускорителя (метки времени 0,2 мксек) и изменение оптической плотности в облученном образце  $10^{-3}$  М КОН

льсе, т. е. количества вводимой энергии, осуществлялось путем изменения тока электронного пучка фиксируемым с помощью специального зонда из медной сетки. Современные ускорители способны выдавать электронный пучок с током в импульсе до тысяч ампер и с энергией электронов на выходе до 15 Мэв, что позволяет получать казавшиеся фантастическими какие-нибудь 10—20 лет назад дозы  $10^{30} - 10^{31}$  эв/л·сек. При этом в растворе за очень короткие времена, сравнимые со временем действия импульса, создаются относительно высокие (до  $10^{-4} - 10^{-3}$  моль/л) концентрации радикальных частиц-атомов Н, радикалов ОН и гидратированных электронов. Термодинамически равновесные концентрации этих частиц практически равны нулю, и естественно, что последующие реакции протекают в направлении восстановления равновесия.

Другими словами, принцип здесь остается тот же самый, что и в релаксационных методах, а именно физическими методами инициируют возмущение и наблюдают за возвратом системы к равновесию. Отличие же от обычных релаксационных методов заключается в том, что вследствие возможного протекания реакций с присутствующими акцепторами в системе происходят коренные изменения, а не просто небольшой сдвиг равновесия. Если, однако, исследуется только кинетика гибели первичных короткоживущих частиц, то вполне применим обычный термин «релаксация».

Одно из самых крупных преимуществ импульсного метода заключается в том, что через известное время после инициирования реакции можно определить спектр оптического поглощения раствора. Это делают, либо используя зондирующую лампу-вспышку, либо последовательно определяя величину оптической плотности раствора при различных длинах волн. Эти спектры поглощения, особенно в сочетании с данными, полученными в газо-

вой фазе, дают очень полезную информацию, поскольку позволяют делать определенные заключения о природе возникающих частиц. Таким путем оказывается возможным обнаружить и идентифицировать промежуточные продукты ряда реакций, что уменьшает трудности в интерпретации кинетических данных.

Использование в подобных экспериментах быстродействующих спектрофотометрических устройств позволяет непосредственно наблюдать кинетику возникновения и гибели исследуемой частицы. Более того, в кинетических экспериментах можно проследить изменения концентрации двух форм порознь, наблюдая поглощение света при двух различных длинах волн.

Из других быстрых способов детектирования нашел применение также электрохимический метод. В органических системах, кроме того, большое распространение получил флуоресцентный метод. Дело в том, что при взаимодействии с излучением возникают электронно-возбужденные молекулы, которые со временем дезактивируются и возвращаются в исходное состояние. В частности, можно изучать триплетные состояния, поскольку их время жизни в растворе обычно довольно велико.

По сравнению с различного рода методами энергетического инициирования импульсный радиолиз значительно менее селективен, поскольку действие излучения приводит обычно к одновременному появлению целого набора химически активных частиц, которые могут между собой реагировать. В некоторых случаях эти реакции накладываются на процесс взаимодействия исследуемой частицы с акцептором, вследствие чего при анализе полученных результатов приходится использовать принципы и методы обычной конкурентной кинетики. Здесь, однако, осложняющим обстоятельством является то, что при обработке данных по кинетике радиолиза в импульсном режиме вместо обычной для случая стационарного облучения алгебраической системы приходится решать систему дифференциальных уравнений. Последняя при необходимости учета рекомбинационных взаимодействий содержит нелинейные уравнения, что делает задачу отыскания аналитического решения трудной и не всегда разрешимой.

Другим заслуживающим специального указания недостатком является то, что исследования методом импульсного радиолиза не дают, как правило, представления о природе образующихся в результате взаимодействия с первичной частицей продуктов; в особенности это справедливо, если продуктом реакции являются стабильные ионы или молекулы, а также когда процессы образования таких продуктов протекают в несколько стадий. Однако этот метод обладает и несомненными достоинствами.

Во-первых, применение импульсного излучения позволяет в более широких пределах менять концентрацию первичных активных частиц. Верхний предел в настоящее время составляет  $10^{-4} - 10^{-3}$  моль/л, что значительно выше возможностей, представляемых другими энергетическими методами.



Во-вторых, становится реальным использование импульсов весьма малой длительности, до  $10^{-9}$  —  $10^{-12}$  сек. Это на несколько порядков расширяет диапазон могущих быть измеренными времен «полупревращения» реакции, что особенно важно при работах с высокими концентрациями акцепторов. Сочетание первого и второго пунктов позволяет проводить исследование кинетических характеристик первичных частиц в соответствии с классическими канонами химической кинетики при максимально возможном варьировании концентраций участвующих в реакциях веществ.

В-третьих, становится возможным в некоторых случаях исследовать процессы, которые вообще не инициируются в результате другого рода энергетической активации.

И, наконец, в-четвертых, становится возможным исследование реакций в малопрозрачных или вовсе непрозрачных матрицах, замороженных растворах, а также в сверхкритических условиях.

Все это привело к тому, что, несмотря на относительно небольшую историю метода импульсного радиолиза (первое исследование было опубликовано в 1960 г. [21]), число работ, выполненных с его использованием, уже довольно велико и постоянно растет.

## ЛИТЕРАТУРА

1. D. Hartrige, G. Roughton. Proc. Roy. Soc., A104, 376 (1923).
2. G. Czapski, B. Bielski. J. Phys. Chem., 67, 2180 (1963).
3. G. Roughton. In: «Investigation of Rates and Mechanisms of Reaction», part. 2. Eds. Friess, Lewis, Weissberger. New York, Interscience, 1963, p. 709.
4. Е. Колдин. Быстрые реакции в растворе. М., «Мир», 1966.
5. В. Н. Шубин, С. А. Кабакчи. Теория и методы радиационной химии воды. М., «Наука», 1969.
6. G. Czapski. Annual Rev. Phys. Chem., 22, 171 (1971).
7. R. R. Dewald. Ber. Bunsen Ges. 75, 686 (1971).
8. J. Belloni, J. Fradin de la Renaudiere. Nature, Phys. Sci., 232, 173 (1971).
9. R. Platzman. Physical and Chemical Aspects of Basic Mechanism in Radiobiology. Nat. Res. Council., Publ. N 365, 1953, p. 34.
10. Г. И. Хайкин, В. А. Жигунов, П. И. Долин. Химия высоких энергий, 6, 149 (1972).
11. R. Olinger, U. Schindewolf. Ber. Bunsen Ges., 75, 693 (1971).
12. R. R. Hentz, Farhataziz, D. J. Milner, M. Burton. J. Chem. Phys., 46, 2995 (1967).
13. R. Hentz, Farhataziz, D. J. Milner. J. Chem. Phys., 47, 4865 (1967).
14. R. Hentz, D. W. Brazier. J. Chem. Phys., 54, 2777 (1971).
15. C. Gopination, E. I. Hart, K. H. Schmidt. J. Phys. Chem., 74, 4169 (1970).
16. В. Н. Шубин, С. А. Кабакчи, Л. П. Беручашвили, П. И. Долин. Междунаро. ж. радиац. физ. и хим., 2, 1 (1970).
17. J. H. Baxendale, E. M. Fielden, J. P. Keene. Pulse Radiolysis. Ed. M. Ebert. London, Acad. Press, 1965, p. 221.
18. А. К. Пикаев. Импульсный радиолиз воды и водных растворов. М., «Наука», 1965.
19. Э. Харт, М. Анбар. Гидратированный электрон. Перев. с англ. под ред. А. К. Пикаева. М., Атомиздат, 1973.
20. В. Н. Шубин, В. А. Жигунов, В. И. Золотаревский, П. И. Долин. ДАН СССР, 174, 416 (1967).
21. M. S. Matheson, L. M. Dorfman. J. Chem. Phys., 32, 1870 (1960).

## ГЛАВА II

### СКОРОСТНОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ В ИМПУЛЬСНОМ РАДИОЛИЗЕ

Уже относительно давно было установлено, что одними из наиболее быстрых являются процессы, связанные с поглощением или испусканием квантов электромагнитного излучения атомами или молекулами. Наиболее важным здесь является то, что в молекулярных спектрах отражаются самые различные процессы и изменения, происходящие в молекулах. Электронные переходы проявляются в ультрафиолетовой или видимой частях спектра (см., например, [1]). Изменения энергии колебательных движений в молекулах примерно в десять раз меньше, чем изменения ее при электронных переходах, а изменения энергии вращательного движения еще примерно в сто раз меньше. Соответственно полосы поглощения, отвечающие этим переходам, расположены в инфракрасной области спектра.

На характере спектров очень четко сказываются все особенности химического состава и строения молекул. Оказывается, что каждому виду атомов или атомных групп и каждому виду связи свойственны одна или несколько линий с определенным положением (характеризуемым длиной волны максимального поглощения  $\lambda_{\text{max}}$ ), лишь незначительно меняющимся в зависимости от остального состава молекулы и от условий ее существования. Это обстоятельство явилось решающим в деле возникновения и развития методов идентификации различных химических соединений, основанных на исследовании спектров поглощения или испускания света.

Спектроскопические методы анализа можно разделить на 5 больших групп. Оптическая спектроскопия включает исследования электронных переходов, энергии которых соответствуют ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областям спектра. Вращательные и колебательные переходы являются предметом ИК-спектроскопии. К радиочастотному диапазону относится спектр энергий, соответствующих взаимопереходам в наложенном магнитном поле свободных электронных (ЭПР) и ядерных (ЯМР) спинов. И, наконец, исследование спектров испускания молекул лежит в основе флуоресцентного метода анализа.

Из упомянутых здесь методов наиболее интенсивно в импульсном радиолизе развивались до настоящего времени методы опти-

ческой спектроскопии [2], а также флуоресцентный. Связано это с тем, что концентрация возникающих при действии импульса короткоживущих частиц изменяется во времени и соответственно меняется интенсивность поглощения или испускания ими света, что позволяет фиксировать кинетику превращения короткоживущих частиц.

Применение ЭПР спектроскопии встретило значительные технические трудности, которые удалось преодолеть только недавно [3], а ИК- и ЯМР-спектроскопия до сих пор не нашли еще применения в импульсных исследованиях. Поэтому в последующем изложении основное внимание уделено рассмотрению данных, полученных методами оптической спектрофотометрии. Остальные методы и результаты, полученные с их помощью, рассмотрены более кратко и в той мере, в которой они проявляют специфические особенности, присущие этим методам.

### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все исследования спектральных и кинетических характеристик короткоживущих частиц были выполнены с помощью первой в Советском Союзе быстродействующей установки для оптической регистрации короткоживущих продуктов взаимодействия излучения с веществом, созданной инженером группы источников излучения Института электрохимии АН СССР Золотаревским [4]. Принципиальная схема этой установки показана на рис. 10.

Луч света от ксеноновой лампы ДКсШ-200 или ДКсШ-1000 (1) формируется в параллельный пучок конденсором 2, проходит далее световой затвор 3, диафрагму 4, ячейку 5, монохроматор ЗМР-3 (6), при помощи которого выделяется заданная длина волны, и попадает на фотоумножитель или фотодиод 7. Фотоумножители ФЭУ-46а, ФЭУ-28 и ФЭУ-304, а также скоростной фотодиод 9Э-111 позволяли вести исследования в диапазоне длин волн от 220 до 1800 нм. В результате воздействия электронного импульса и образования короткоживущих оптически активных частиц меняется пропускание образца. Это изменение регистрируется фотоумножителем, с помощью предусилителя и усилителя 8 передается на осциллограф 9 и фотографируется с его экрана.

Для защиты от воздействия тормозного излучения в момент импульса, которое на длительное время (несколько десятков микросекунд) может нарушить работу ФЭУ, последний вместе с предусилителем помещается в свинцовый контейнер. Оптика монохроматора защищается от потемнения свинцовой стойкой 10. Другим способом защиты является вынесение монохроматора и регистрирующего устройства за стену помещения ускорителя. В этом варианте детектирующий световой пучок выводится из помещения с помощью специального светопровода длиной 11 м.

Регистрирующее устройство схемы представлено на рис. 11. Оно включает фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), нагрузочное

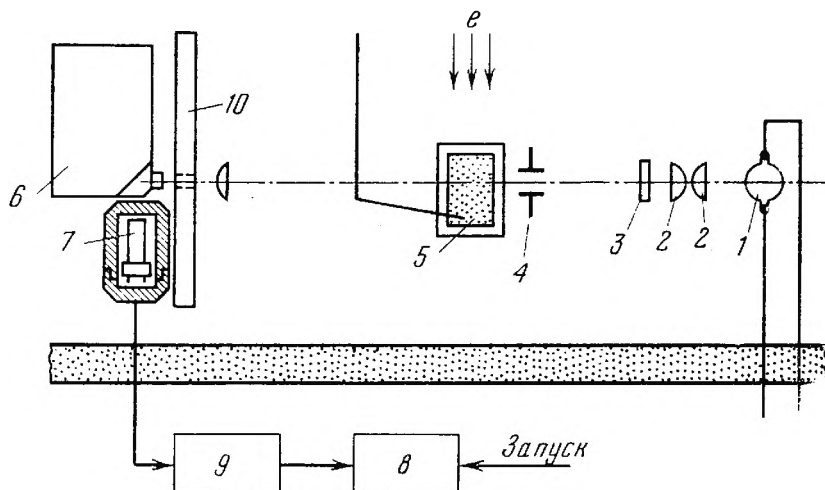


Рис. 10. Схема установки для импульсного радиоллиза

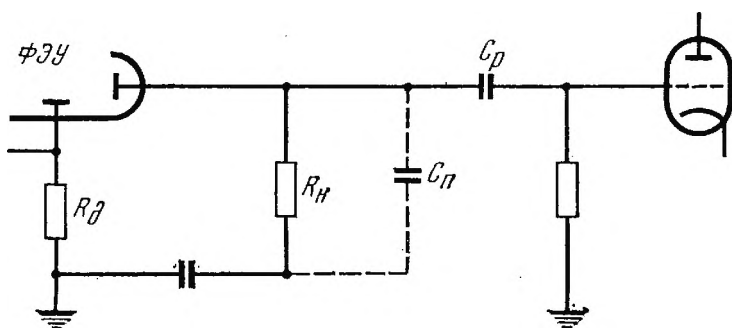


Рис. 11. Схема быстродействующего спектрофотометрического устройства

сопротивление  $R_H$ , на котором выделяется исследуемый сигнал, и паразитную емкость  $C_P$ . Фотоэлектронный умножитель в данной схеме является генератором тока, величина которого пропорциональна интенсивности светового потока, попадающего на чувствительный фотокатод:

$$I_0 = \xi \Phi_0. \quad (II.1)$$

Здесь коэффициент пропорциональности  $\xi$  определяется параметрами записывающего делителя. Протекающий ток покоя создает на сопротивлении  $R_H$  постоянное падение напряжения

$$U_0 = I_0 R_H. \quad (II.2)$$

Специальный разделительный конденсатор  $C_P$  препятствует попаданию этой постоянной составляющей на вход усилительного тракта. Однако импульсы напряжения, выделяющиеся на  $R_H$  при кратковременных изменениях интенсивности светового потока в результате образования и гибели в облучаемом образце корот-

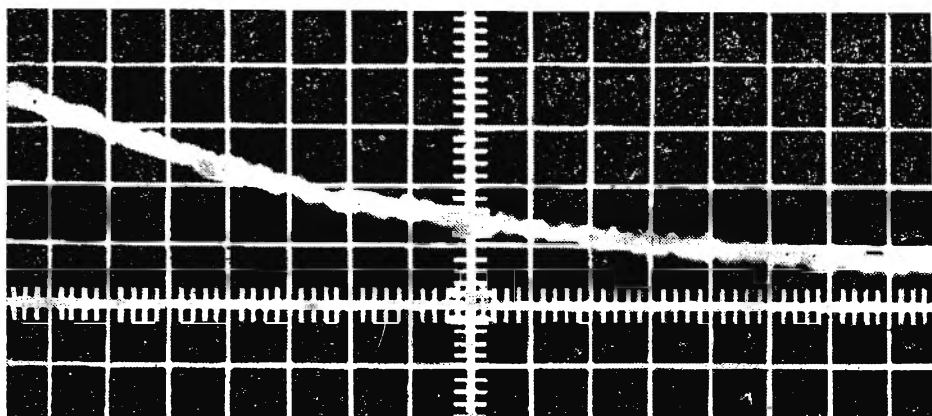


Рис. 12. Регистрация импульса при спектрофотометрическом детектировании

коживущих оптически активных частиц, легко проходят через конденсатор  $C_p$  и попадают на вход усилительного тракта. Таким образом, усилению подвергается не весь сигнал, имеющийся на выходе, а только его переменная составляющая

$$\Delta U_{\sim} = U_t - U_0 = (I_t - I_0) R_H. \quad (II.3)$$

Возникающее на выходе регистрирующего устройства импульсное напряжение через предусилитель и усилитель 8 подается на вход осциллографа 9 (см. рис. 10) и фотографируется с его экрана, снабженного масштабной сеткой (рис. 12). Функциональная зависимость величины уровня сигнала от времени полностью определяется кинетикой накопления и гибели оптически активных частиц.

Для определения величины оптической плотности  $D$ , пропорциональной концентрации образующихся частиц, производилась контрольная калибровка усилительного тракта. Она осуществлялась подачей на его вход контрольного импульса известной величины  $U_K$  от источника калиброванного напряжения ГИС-2. Этот сигнал также фотографировался с экрана осциллографа, и окончательный расчет величины оптической плотности (или протекающего тока) производился по формуле

$$D = \lg \left( \frac{U_0 - \Delta U_t}{U_0} \right) = -\lg \left( 1 - \frac{U_K}{U_0} \frac{h_t}{h_K} \right), \quad (II.4)$$

где  $h_t$  и  $h_K$  — зафиксированные на осциллограммах уровни исследуемого и контрольного сигналов соответственно.

Спектры поглощения определялись путем измерения величины оптической плотности при различных длинах волн спустя одно и то же время после электронного импульса. Спектральное разрешение установки в диапазоне длин волн 500—900 нм было не хуже 30 нм/мм, при меньших длинах волн спектральное разрешение еще выше.



## МЕТОД ИНДУЦИРОВАННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Оптическая регистрация короткоживущих частиц, образующихся при действии электронного импульса, не позволяет судить о зарядности регистрируемых радикалов. Спектроскопически нельзя также определить кинематические характеристики возникающих образований. Представляется целесообразным поэтому анализировать поведение заряженных частиц электрическими методами [5]. Однако измерение электропроводности, возникающей при непрерывном облучении, страдает рядом недостатков, а именно:

- 1) невозможно непосредственно следить за исчезновением и превращениями ионов;
- 2) радиационно-химические (выход, коэффициент рекомбинации) и кинематические (подвижность) характеристики получаются расчетным путем с рядом трудно проверяемых допущений;
- 3) трудно контролировать влияние присутствующих примесей на поведение свободных электронов и т. д.

Все сказанное выше диктовало необходимость реализации метода индуцированной электропроводности в условиях импульсного облучения. Одной из первых разновидностей здесь явилась радиационно-химическая модификация метода тонкого слоя [6].

Так, в работе [7] измерялись времена движения в электрическом поле носителей заряда, возбужденных импульсом электронов в тонких полимерных пленках радиационно-термически модифицированного полиэтилена. Заряженные частицы генерировались импульсом электронов с энергией от 1 до 20 кэв, что было достаточно для прохождения верхнего электрода и ионизации образца в слое  $\leq 10\%$  от общей толщины образца. Амплитуда импульса напряжения, возникающего на емкости  $C_{вх}$  (рис. 13) при движении

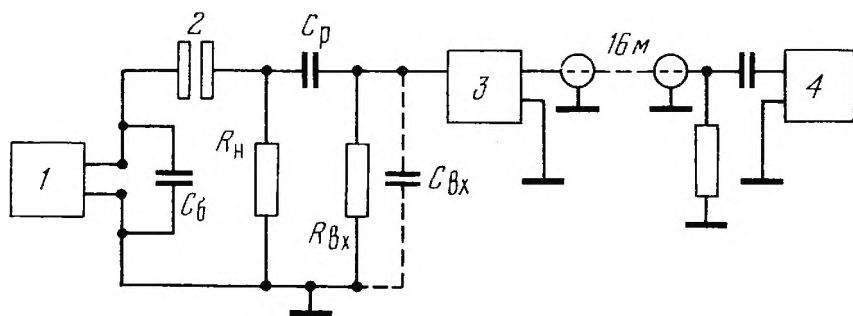


Рис. 13. Установка для измерений электропроводности в полях высокой напряженности.

1 — источник высокого напряжения; 2 — ячейка; 3 — предусилитель с катодным повторителем; 4 — осциллограф ( $C_{б}$  — балластная емкость для пропускания низкочастотной составляющей источника высокого напряжения)



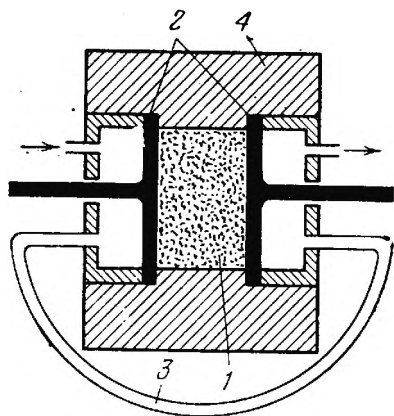


Рис. 14. Ячейка для исследования электропроводности, индуцированной тормозным излучением в кристаллическом льду

- 1 — образец льда;
- 2 — титановые электроды;
- 3 — входы для паров жидкого азота;
- 4 — тefлоновый корпус

в образце зарядов под действием приложенного поля напряженности  $V$  дается выражением

$$U_V = wG\tau eV\mu/100C_{\text{вх}}d^2, \quad (11.5)$$

где  $w$  — энергия, поглощенная в слое ионизации образца за один импульс;  $G$  — радиационный выход заряженных частиц на 100 эв;  $\tau$  — время жизни электронов;  $d$  — толщина пленки;  $e$  — заряд электрона;  $\mu$  — подвижность зарядов. Тянувшее поле для различных образцов менялось от  $10^4$  до  $10^6$  в/см.

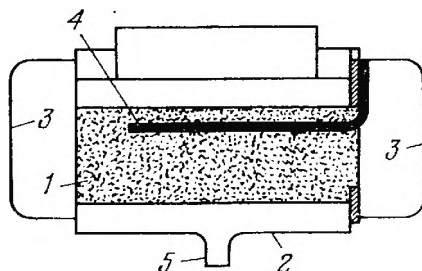
Исследования описанным методом, однако, практически оказалось возможным реализовать для относительно небольшого числа удобных объектов. Поэтому параллельно с его использованием была осуществлена разработка более удобной установки для исследования в полях высокой напряженности электропроводности, индуцированной импульсным электронным или тормозным рентгеновским облучением [8, 9].

Одиночный импульс тормозного рентгеновского излучения генерировался при облучении свинцовой мишени электронным импульсом от ускорителя У-12. Коллимированный пучок рентгеновского излучения диаметром 15 мм воздействовал на слой кристаллического льда толщиной 0,5 см, расположенный в тefлоновой ячейке между двумя полированными титановыми электродами, охлаждаемыми до требуемой температуры парами жидкого азота (рис. 14). К электродам прикладывалась постоянная разность потенциалов до  $10^6$  в/см от источника высокого напряжения (1 на рис. 13), шунтированного конденсатором большой емкости для предотвращения попадания в измерительную цепь низкочастотной составляющей. Импульс тока, возникающего в облученном образце при движении зарядов за счет приложенного поля, выделялся на нагрузочном сопротивлении  $R_n$ , проходил разделительный конденсатор  $C_p$ , выводился из кабины ускорителя, усиливался и фотографировался с экрана осциллографа.

Исследования в условиях действия электронного пучка отличались только лишь использовавшимся типом ячеек для облучения и тем, что вследствие высокой индуцируемой концентрации заряженных частиц удалось осуществить одновременное детек-

**Рис. 15.** Ячейка для совместных оптико-электрических исследований при действии электронного излучения

- 1 — образец льда;
- 2 — корпус ячейки;
- 3 — кварцевые окна;
- 4 — высоковольтный электрод;
- 5 — ввод паров азота



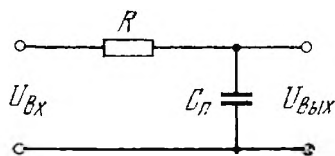
тирование оптического и токового сигналов, генерируемых действием импульса. Ячейка для исследования превращений оптически активных носителей заряда в кристаллическом льду изображена на рис. 15. Ячейка из полированной меди с термостатирующей рубашкой снабжена двумя торцевыми окнами для пропускания зондирующего светового пучка и боковым — для электронного. При проведении электрических измерений один из электродов размещался в центре ячейки, параллельно оси светового пучка, роль второго электрода выполнял заземленный металлический корпус ячейки.

Одновременная регистрация оптического и токового сигнала осуществлялась на двухлучевом электронном осциллографе. Поскольку в обоих случаях регистрируется импульс напряжения, требования к неискаженной его передаче совершенно одинаковы и будут подробно рассмотрены в следующем разделе.

## ОЦЕНКА ОШИБОК ПРИ СКОРОСТНОМ ДЕТЕКТИРОВАНИИ

Для получения надежных данных по кинетике быстро протекающих процессов решающее значение имеет правильный подбор временных параметров регистрирующей цепочки схемы, а также ее усилительной и передающей частей. Рассмотрим, какие ошибки в количественные характеристики исследуемого процесса может вносить используемая регистрирующая электронная аппаратура.

**Рис. 16.** Эквивалентная схема регистрирующей цепочки  
( $R = R_{\text{н}} R_{\text{д}} / (R_{\text{н}} + R_{\text{д}})$ )



На рис. 16 изображена так называемая эквивалентная схема, которая заменяет реальную установку при проведении радиотехнических расчетов. В радиотехнике она носит название фильтра нижних частот, причем известны законы прохождения через нее импульсов различной формы [10].

## Линейно изменяющееся напряжение

Если оптически активные или заряженные частицы образуются в результате воздействия прямоугольного электронного импульса, то концентрация их в течение импульса будет линейно нарастать. Приблизительно линейно со временем будет происходить изменение интенсивности светового потока вследствие поглощения в образце, а следовательно, и тока ФЭУ (или самой ячейки при измерении электропроводности). Это означает, что на входе нашей эквивалентной схемы возникает линейно изменяющееся напряжение с законом

$$U_{\text{вх}} = \alpha t. \quad (II.6)$$

Тогда напряжение на сопротивлении  $R$  будет меняться по закону

$$\frac{dU_{\text{вх}}}{dt} = \frac{U_R}{RC} + \frac{dU_R}{dt} = \alpha, \quad (II.7)$$

или в интегральной форме

$$U_R = \alpha RC [1 - \exp(-t/RC)]. \quad (II.8)$$

Напряжение на емкости будет равно разности входного напряжения и  $U_R$ , т. е.

$$U_{\text{вых}} = \alpha(t - RC) + \alpha RC \exp(-t/RC). \quad (II.9)$$

На рис. 17 представлены графики изменения входного (кривая 1) и выходного (кривая 2) напряжений для рассматриваемой схемы в зависимости от времени. Как видно, для неискаженной передачи

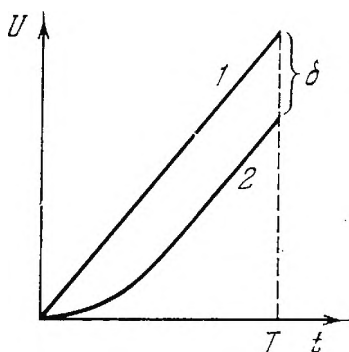


Рис. 17. Искажения линейно изменяющегося напряжения в фильтре нижних частот

линейно изменяющегося напряжения постоянная времени  $RC$  должна быть мала по сравнению с полным периодом нарастания  $T$ . В этом случае, если не учитывать начального искаженного участка, линейно изменяющееся напряжение воспроизводится с задержкой времени на  $RC$ . Амплитудная ошибка передачи  $\delta$  может быть оценена как отношение разности выходного и входного напряжений к входному (табл. 2-3).

Таблица 2-3

Величины амплитудной ошибки  $\delta$  при различных значениях постоянной времени и  $T = 2 \text{ мксек}$

Нагрузочное сопротивление, $\text{ком}$	Постоянная времени	$\delta, \%$	Нагрузочное сопротивление, $\text{ком}$	Постоянная времени	$\delta, \%$
22,0	0,4	20	4,3	0,08	4
9,1	0,16	8	1,0	0,02	1

### Экспоненциально спадающее напряжение

Сразу после окончания импульса концентрация оптически активных (или заряженных) частиц в образце начинает падать вследствие гибели их в различных химических процессах. В простейшем и, кстати, широко используемом в работах по импульсному радиолизу случае уменьшение концентрации происходит по экспоненциальному закону. В этом случае функциональная зависимость входного напряжения от времени определяется уравнением

$$U_{\text{вх}} = U_0 \exp(-t/\tau), \quad (\text{II.10})$$

где  $\tau$  — наблюдаемое время жизни частиц в образце. Тогда для  $n = RC/\tau \neq 1$  напряжение на сопротивлении найдем, подставляя (II.10) в формулу (II.7).

$$\frac{dU_{\text{вх}}}{dt} = \frac{U_R}{RC} + \frac{dU_R}{dt} = -\frac{U_0}{\tau} \exp(-t/\tau), \quad (\text{II.11})$$

или в интегральной форме, вводя  $x = t/\tau$ ,

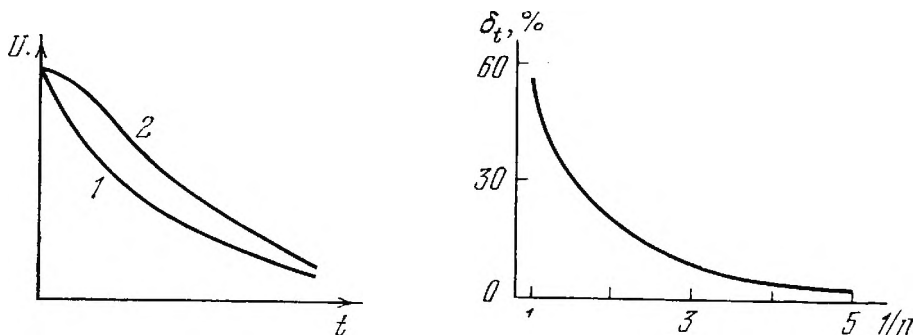
$$U_R = \frac{n}{n-1} U_0 [\exp(-x) - \exp(-x/n)]. \quad (\text{II.12})$$

Напряжение на конденсаторе находится как разность входного напряжения и напряжения на сопротивлении  $U_R$ . Производя вычитание, получаем окончательно<sup>1</sup>

$$U_{\text{вых}} = U_0 \left[ \frac{n}{n-1} \exp(-x/n) - \frac{1}{n-1} \exp(-x) \right] \text{ для } n \neq 1. \quad (\text{II.13})$$

При  $n=0$  полученное уравнение приводит просто к  $U_{\text{вых}} = U_0 \exp(-t/\tau)$ , т. е. выходное напряжение будет в точности повторять форму импульса на входе. С возрастанием относитель-

<sup>1</sup> Условие  $n=1$  является особым случаем при решении дифференциального уравнения (II.11). При этом выражение для выходного напряжения будет иметь несколько другой вид, однако все последующие рассуждения и выводы останутся справедливыми и для этого случая.



**Рис. 18.** Искажения экспоненциально изменяющегося напряжения в фильтре нижних частот

**Рис. 19.** Влияние постоянной времени формирующей цепи на точность измерения

ной постоянной времени  $n$  происходит замедление спада выходного напряжения. Вносимое запаздывание оценивается временем, необходимым для достижения 50% начального значения напряжения на выходе. Пример такого искажения представлен на рис. 18, где даны формы импульса на входе (кривая 1) и выходе (кривая 2) регистрирующей цепи с постоянной времени  $RC = 0,7\tau$ . Отношение влияния на  $U_{\text{вых}}$  длительности спада формирующей цепи к длительности спада сигнала на входе ( $n=0$  или  $1/n=\infty$ ) охарактеризовано на рис. 19. Видно, что если  $RC \leq 0,5\tau$ , то временные ошибки не превышают  $\sim 20\%$ .

Экспериментально постоянная времени формирующей цепочки измерялась путем подачи на фотокатод ФЭУ светового импульса длительностью  $10^{-8}$  сек от искрового высоковольтного разрядника. Данные этих измерений приведены ниже.

Нагрузочное сопротивление, <i>ком</i>	22,0	9,1	4,3	1,0
Постоянная времени	0,35	0,15	0,1	0,03

Следует учитывать, что при выборе рабочего режима для формирующей цепочки приходилось одновременно учитывать как требования возможно более высокой чувствительности установки, поскольку это позволяет исследовать больший концентрационный диапазон, так и требование неискаженной передачи величины и формы сигнала в зависимости от времени. Поскольку необходимость удовлетворить первому из условий требует, в соответствии с уравнением (II.4), применять большие нагрузочные сопротивления, а для обеспечения широкополосности это сопротивление следует выбирать возможно меньшим, в процессе эксперимента приходилось часто подбирать оптимальные условия исследования наблюдаемых процессов.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дж. Рид. Возбужденные электронные состояния в химии и биологии М., ИЛ, 1960.
2. Э. Харт, М. Анбар. Гидратированный электрон. Перев. с англ. под ред. А. К. Пикаева. М., Атомиздат, 1973.
3. B. Smaller, J. R. Rembo, E. C. Avery. J. Chem. Phys., 48, 5174 (1968).
4. В. Н. Шубин, В. А. Жигунов, В. И. Золотаревский, П. И. Долин. ДАН СССР, 174, 416(1967).
5. V. L. Talrose. Dans: «Action chimiques et biologiques des radiation», t. 11, ch. 2. Ed. M. Haisinsky. Paris, Masson et Cie., 1967.
6. Х. С. Тейлор. Физическая химия. Л., ОНТИ, 1936.
7. А. В. Ванников, Д. А. Нарядчиков, В. И. Золотаревский. Электрохимия, 3, 1379 (1967).
8. А. В. Ванников, В. О. Ковалев, В. И. Золотаревский. Химия высоких энергий, 5, 49 (1971).
9. Ю. И. Шаранин, В. Н. Шубин, П. И. Долин. ДАН СССР, 195, 896 (1970).
10. Я. Миллман, Г. Тауб. Импульсные и цифровые устройства. М., Госэнергоиздат, 1960.



### ГЛАВА III

## ПРИЕМЫ КИНЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Разработка быстрых методов детектирования отнюдь не исключает использование в практике кинетических исследований специальных приемов, с помощью которых скорость процесса переводится в удобный для измерения интервал. Для бимолекулярных реакций один из способов снижения скорости реакции очевиден: использование низких концентраций реагирующих веществ приводит к соответствующему расширению временного интервала взаимодействия. Скорость взаимодействия может быть снижена также посредством охлаждения исследуемой системы вплоть до перевода ее в замороженное состояние, что приводит к резкому замедлению протекающих в ней кинетических процессов. Этот способ применим как в случае реакций 2-го порядка, так и мономолекулярных превращений. И, наконец, не следует забывать, что не всегда возможным является непосредственное детектирование частиц, участвующих в данной исследуемой реакции. В этом случае приходится сочетать ее с какой-либо другой, сопряженной с ней, реакцией, протекание которой можно контролировать имеющимися в наличии методами. Все три указанные приема широко используются в практике импульсных радиационно-химических экспериментов и ниже излагаются примеры их практического применения.

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

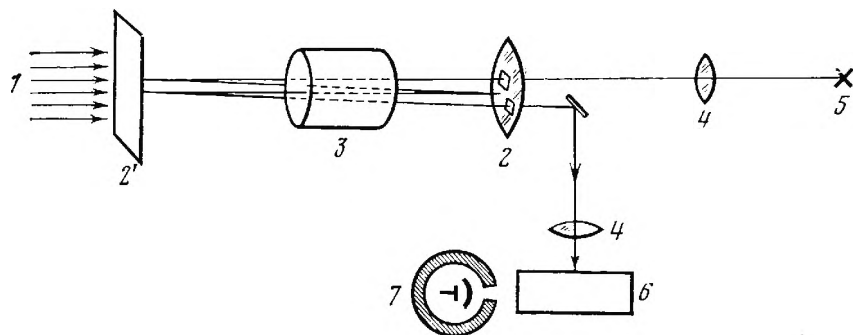
Высокие константы скорости можно определять, используя низкие концентрации реагирующих веществ, если имеются чувствительные методы измерения этих концентраций. Так, например, благодаря тому, что различные электрохимические методы позволяют измерять весьма низкие концентрации заряженных частиц, удалось определить абсолютную величину константы скорости взаимодействия протона с ионом гидроксила, достигающую в кристаллическом льду величины  $\sim 8 \cdot 10^{12}$  л/моль·сек [1].

Измерения константы скорости методически оказываются весьма простыми, если исследуются реакции веществ, интенсивно поглощающих в той или иной области спектра. Учитывая наличие достаточно обширного круга веществ, особенно комплексных

соединений, имеющих коэффициент молярного поглощения до  $10^5$  л/моль·сек, а также возможность использования ячеек с большой длиной оптического пути, следует признать, что в данных условиях возможно измерять константы скорости до  $10^{10}$  —  $10^{11}$  л/моль·сек [2].

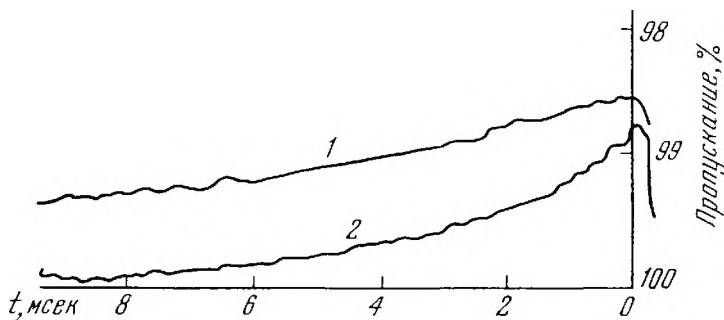
В радиационной химии метод низких концентраций впервые, по-видимому, был использован Дейнтоном [3]. Однако следует признать, что настоящее звучание он приобрел в сочетании с методом импульсного радиоллиза (см. стр. 21). Особенно большая работа по созданию экспериментальных методик с использованием низких концентраций была проведена Хартом [4].

В основе разработанных им измерительных схем лежит принцип многократного пропускания детектирующего светового луча через исследуемый раствор, наглядно иллюстрируемый рис. 20. Луч света от источника фокусируется в узкий пучок конденсором и линзой и попадает на исследуемый образец, где часть его поглощается одним из реагирующих веществ. После прохождения через



**Рис. 20.** Аппаратура для кинетических исследований методом адсорбционной спектроскопии в условиях многократного прохождения

1 — электронный пучок; 2 — зеркала; 3 — ячейка; 4 — линзы; 5 — источник света; 6 — монохроматор; 7 — фотоприемник



**Рис. 21.** Гибель  $e_{\text{гидр}}^-$  в насыщенных водородом щелочных растворах при pH 11

1 — чистая матрица; 2 — добавка  $1,3 \cdot 10^{-8}$  М  $S_2$  (данные работы [6])

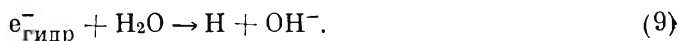
образец свет отражается зеркалом 2' так, что он снова попадает на исследуемую ячейку и вновь ослабляется за счет поглощения и т. д.

В изображенной схеме имеют место четыре прохождения детектирующего луча через ячейку. Однако для исследования при очень низких концентрациях была сконструирована измерительная аппаратура, в которой осуществлено 24-кратное пропускание, так что общая длина светового пути составляла 96 см [5]. Это позволяет измерять кинетику изменения наномолярных концентраций  $e_{\text{гидр}}^-$ . Использование подобной установки позволило Филдену и Харту [6] определить абсолютную величину константы скорости взаимодействия гидратированного электрона с кислородом



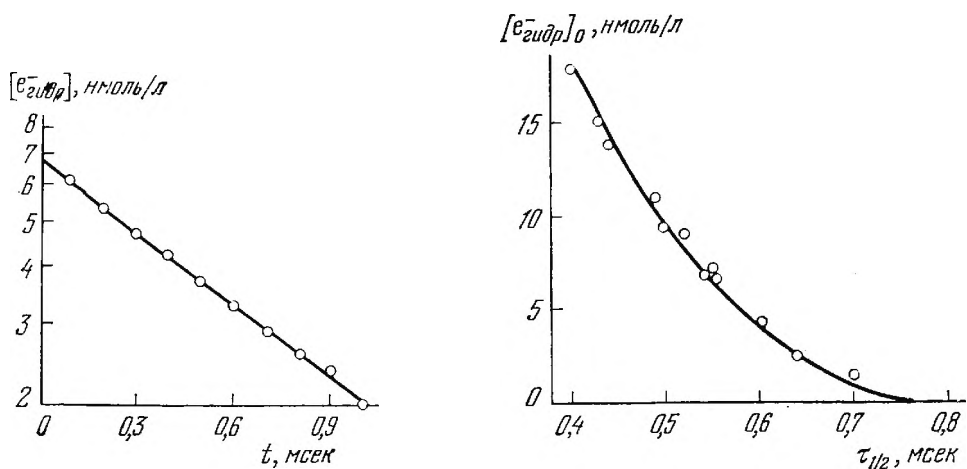
Рис. 21 изображает осциллограмму кинетики гибели гидратированного электрона в насыщенных водородом щелочных (pH 11) растворах (1), а также в случае присутствия в этом растворе  $1,3 \cdot 10^{-8}$  М кислорода (2). Рассчитанная на основании этих данных величина константы скорости реакции (12) составила  $(1,88 \pm \pm 0,2) \cdot 10^{10}$  л/моль·сек.

Метод низких концентраций используется иногда с целью уменьшить скорость бимолекулярных взаимодействий для того, чтобы уверенно определить кинетические характеристики маскируемого ими процесса 1-го порядка. Впервые такой подход был использован Хартом [7] для точного определения константы скорости взаимодействия гидратированного электрона с водой



Возможность протекания этой реакции была предположена уже в первых работах по импульсному радиолизу чистой воды [8—13]. Однако использование слишком мощных импульсов, присутствие ионов водорода, а также акцепторов — кислорода и перекиси водорода — приводило в конечном итоге к завышенным значениям константы ее скорости. Поэтому американские исследователи использовали специальную аппаратуру для работ с концентрациями гидратированного электрона меньшими, чем  $10^{-8}$  М. В этих условиях возможно свести к минимуму все реакции 2-го порядка с другими частицами, генерируемыми в одном импульсе. Тем не менее авторы цитируемой работы рассматривали реакционную схему, включающую 13 реакций взаимодействия, радикал—радикал и радикал—акцептор и рассчитывали кинетику гибели  $e_{\text{гидр}}^-$  на компьютере. Окончательное значение  $k_9$  было получено по наилучшему согласию с экспериментальной кривой.

Значение константы  $k_9$  определялось из отдельных кривых гибели  $e_{\text{гидр}}^-$ , аналогичных представленной на рис. 22. Здесь сплошная линия представляет результат теоретического расчета



**Рис. 22.** Сравнение экспериментальных и теоретических данных по распаду насыщенной водородом чистой воды с pH8,3

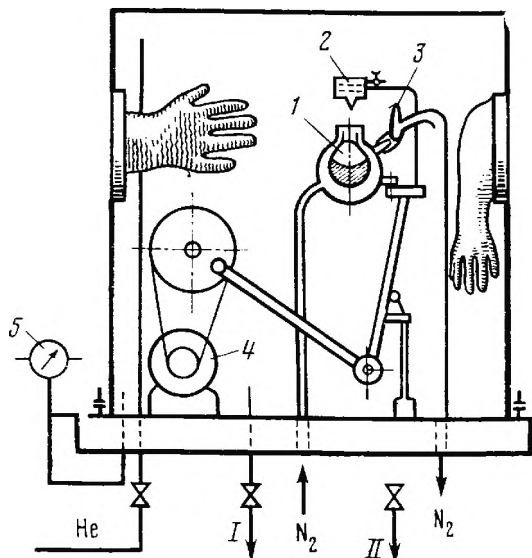
○ — экспериментальные точки при начальной концентрации  $e_{гидр}^-$  равной 7 нмоль/л; сплошная линия — теоретический расчет для  $k_9 = 16$  л/моль·сек

**Рис. 23.** Влияние начальной концентрации гидратированного электрона на время его «полужизни»  $\tau_{1/2}$  при pH8,3 (расчет для  $k_9 = 16$  л/моль·сек)

для  $k_9 = 16$  л/моль·сек, проведенного с учетом числа включенных реакций и констант их скорости. Кругами представлены экспериментальные точки, полученные для концентрации электронов 7 и 11 нмоль/л. Очевидно, при варьировании начальной концентрации время полураспада  $e_{гидр}^-$  должно изменяться. Рис. 23 демонстрирует хорошее согласие результатов теоретического расчета и экспериментальных данных. Основываясь на этих измерениях, авторы рассчитали значение  $k_9 = 16 \pm 1$  л/моль·сек. Эта величина соответствует константе псевдомолекулярного взаимодействия  $888 \text{ сек}^{-1}$  и  $\tau_{1/2} = 780 \text{ мксек}$ . Впоследствии аналогичные измерения были повторены ими для  $D_2O$ .

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

В обычной химической кинетике давно известны примеры того, как реакции, слишком быстрые при комнатной температуре, часто можно замедлить охлаждением так, что скорость их становится измеримой обычными физическими методами. Не составляют исключения в этом смысле и радиационно-химические реакции, причем, так как инициирование изучаемых реакций происходит не в результате смешения, исследование их кинетики может проводиться даже в твердой фазе. Подобные работы получили широкое распространение во всем мире после того, как одним из авторов настоящей монографии [14] было установлено образова-



**Рис. 24.** Схема установки для намораживания больших прозрачных образцов льда

- 1 — рабочая ячейка;
- 2 — капельница с рабочим раствором;
- 3 — термopара;
- 4 — мотор;
- 5 — манометр;
- I — в атмосферу;
- II — к водоструйному насосу

ние локализованных электронов при импульсном радиолизе кристаллического льда.

Проведение дальнейших исследований, однако, вызывало серьезные затруднения. Это обусловлено было в первую очередь трудностью воспроизводимого приготовления удовлетворяющих требованиям спектрофотометрического эксперимента образцов по традиционной методике. Но, несмотря на значительные затраты времени (минимально несколько суток), она не обеспечивает монокристалличности образца [15] и включает ряд необязательных операций — вырезание, шлифовка торцов и т. п., в процессе выполнения которых могут возникать различные механические повреждения и вносятся загрязнения. Поэтому был разработан динамический метод приготовления (рис. 24) больших прозрачных образцов льда [16], основными достоинствами которого являлись следующие факторы.

1. Быстрота приготовления (несколько часов).

2. Возможность приготовления больших прозрачных образцов кристаллического льда непосредственно в рабочей ячейке.

3. Возможность неоднократного воспроизведения практически идентичных образцов и накопление вследствие этого большого объема статистического материала.

4. Отсутствие необходимой дополнительной обработки.

Использование динамического метода дало возможность получить экспериментальный материал, достаточный для того, чтобы провести статистическую обработку и сделать обоснованные выводы о кинетике процесса. Это было особенно важно потому, что результаты первых опубликованных работ были противоречивы. Так, в самой первой работе, посвященной импульсному радиолизу кристаллического льда [17], исчезновение оптического поглощения подчинялось закону для скорости реакций 1-го порядка.

Однако в опубликованной несколько позже работе шведских ученых [18] при машинном обсчете полученных данных было найдено, что наблюдаемая кинетика лучше описывается законом 2-го порядка. Здесь следует указать, что если принять предположение о гибели всех частиц только по реакции 2-го порядка, то из данных, полученных в нашей ранней работе [14], можно рассчитать значение константы скорости, равное  $2 \cdot 10^{11}$  л/моль·сек. Эта величина близко совпадает с определенной в работе [18] в подобном же приближении.

Тауб и Эйбен [19] обнаружили, что при температурах выше  $259^\circ\text{K}$  кинетика гибели предпочтительно подчиняется закону для реакции 2-го порядка, тогда как при более низких температурах преобладает реакция 1-го порядка. Следует отметить, что они подтвердили протекание гибели во всяком случае части поляронов по реакции 2-го порядка исследованием влияния начальной концентрации образующихся частиц на скорость реакции исчезновения.

Действительно, согласно законам формальной кинетики, скорость бимолекулярных реакций существенно зависит от концентрации реагирующих частиц, вследствие чего совершенно необходимым представляется исследование влияния дозы за импульс, которой пропорциональна начальная концентрация поляронов, на кинетику их гибели. В работах [14, 17—19] подобного изучения влияния величины дозы за импульс на кинетику исчезновения не велось, а определение порядка реакции велось обычным методом линейных анаморфоз.

Однако следует подчеркнуть, что метод линейных анаморфоз может привести к достаточно обоснованным заключениям только в простейшем случае, когда в системе протекает одна реакция 1-го или 2-го порядка. При одновременном протекании нескольких реакций разного порядка приходится анализировать нелинейные зависимости (см. ниже уравнение (III.1)), для рассмотрения которых метод линейных анаморфоз заведомо не пригоден. Весьма вероятно, что отмеченные выше противоречия обусловлены именно этим обстоятельством. В таком случае очевидно, что анализ полученных экспериментальных данных следует проводить с использованием математического метода, дающего возможность существенно более строго делать заключение о порядке протекающего процесса. Ниже излагаются результаты подобного исследования, проведенного на образцах кристаллического льда в диапазоне температур от  $0^\circ\text{C}$  (жидкая вода) (рис. 25) до  $-65^\circ\text{C}$  и при варьировании дозы за импульс в 10—15 раз. Учитывая результаты предварительных исследований, можно, по-видимому, считать, что кинетика гибели поляронов в кристаллическом льду является сложной и не подчиняется в чистом виде только закону для реакций 1-го или только закону для реакций 2-го порядка. В то же время нет достаточно веских физических аргументов за то, чтобы предполагать протекание в этом случае в сколь-нибудь значитель-



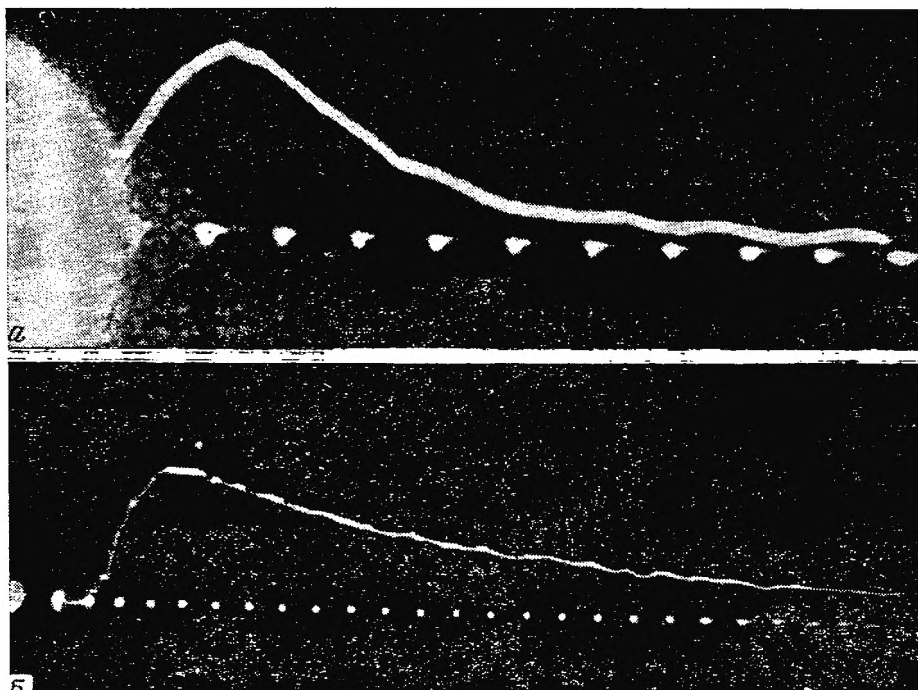


Рис. 25. Кинетика гибели  $e_{\text{гидр}}^-$  в жидкой воде ( $+0^\circ \text{C}$ ) (а) и в кристаллическом льду ( $-0^\circ \text{C}$ ) (б)

ной степени реакций 3-го порядка. Поэтому наиболее целесообразно искать общее решение как суперпозицию параллельно протекающих реакций 1-го и 2-го порядка. Соответствующее дифференциальное уравнение будет иметь следующий вид:

$$-d[p]/dt = k_I [p] + k_{II} [p] \Sigma R. \quad (\text{III.1})$$

Здесь  $k_I$  и  $k_{II}$  — константы скорости соответственно моно- и бимолекулярных реакций;  $[p]$  — концентрация поляронов;  $\Sigma R$  — суммарная эффективная концентрация всех частиц, в результате взаимодействия с которыми может исчезать полярон. Поскольку концентрации всех образующихся в результате действия импульса частиц пропорциональны дозе в импульсе, очевидно, что

$$\Sigma R \equiv \sigma [p],$$

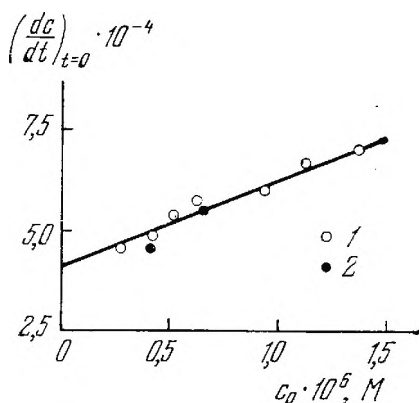
где  $\sigma$  — коэффициент. Тогда (III.1) перепишется в виде

$$-d[p]/dt = k_I [p] + \sigma k_{II} [p]^2. \quad (\text{III.2})$$

Полученное уравнение является нелинейным, и коэффициенты его могут быть найдены только путем машинной обработки. Ранее уже говорилось, однако, что в ряде случаев подобные сложные зависимости могут быть трансформированы к линейному виду посредством операции замены переменных.

**Рис. 26.** Графическое решение уравнения (III.5) по данным о влиянии начальной концентрации частиц на кинетику гибели  $e_{\text{гидр}}^-$  при температуре 258° К

1 — данные работы [27];  
2 — [19]



В исследованном авторами случае указанную линеаризацию можно произвести, воспользовавшись методом нормированной переменной, предложенным Богатом и Репджесом [20]. Согласно этому методу, вместо текущей концентрации поляронов  $[p]$  вводится безразмерная концентрация  $c$ , равная  $[p]/[p]_0$ , где  $[p]_0$  — концентрация поляронов в момент времени  $t=0$ , т. е. в конце импульса. Взяв первую производную по времени

$$dc/dt = (1/[p]_0) (d[p]/dt) \quad (\text{III.3})$$

и подставив ее в (III.2), получим следующее выражение

$$-(dc/dt) = (1/[p]_0) (k_I [p] + \sigma k_{II} [p]^2). \quad (\text{III.4})$$

Совершенно очевидно, что для момента времени  $t=0$  уравнение (III.4) примет вид

$$-(dc/dt)_{t=0} = [1/[p]_0] (k_I [p]_0 + \sigma k_{II} [p]_0^2) = k_I + \sigma k_{II} [p]_0. \quad (\text{III.5})$$

Полученное выражение представляет по сути уравнение прямой линии. Роль независимой переменной играет начальная концентрация поляронов, величина которой пропорциональна, как уже говорилось, дозе за импульс. Следовательно, коэффициенты уравнения могут быть определены из экспериментальных данных, полученных в условиях варьирования величины дозы в импульсе.

Исследование кинетики гибели поляронов во льду проводилось в интервале температур 273—213° К. Графическая обработка полученных данных с помощью уравнения (III.5) показала, что исчезновение полярона действительно происходит в результате параллельно протекающих процессов 1-го и 2-го порядков во всем исследованном диапазоне температур (рис. 26).

Согласно сказанному выше, эта величина не является константой скорости какой-либо индивидуальной реакции. Следует, однако, отметить, что образование твердой фазы резко снижает подвижность большинства продуктов радиолитического распада: это влечет за собой уменьшение числа возможных партнеров в реакциях  $e_{\text{гидр}}^-$ . Действительно, при образовании кристаллической решетки подвиж-

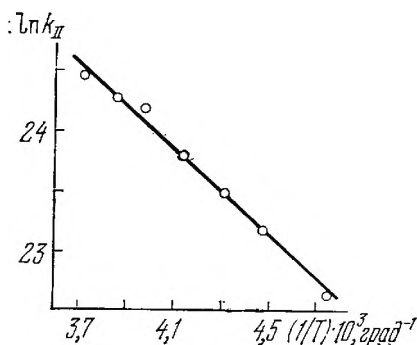
ность молекулярных продуктов  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  падает на  $\sim 5$  порядков. В то же время подвижность иона гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , напротив, возрастает и в  $\sim 5$  раз превышает подвижность  $e_{\text{гидр}}^-$  [21]. Этот факт, а также хорошая линейная зависимость  $k_{\text{II}}$  от величины обратной температуры послужили основанием для предположения о том, что эффективная константа  $k_{\text{II}}^{\text{эфф}}$  характеризует единственную реакцию 2-го порядка — взаимодействие  $e_{\text{гидр}}^-$  с протоном



Тогда результаты, полученные при варьировании температуры от 273 до 213°K, дают возможность определить температурную зависимость этого взаимодействия:

$$k_{e_{\text{гидр}}^- + \text{H}_3\text{O}^+} = (3,5 \pm 0,6) \cdot 10^{13} \exp [-(3,5 \pm 0,5)/RT].$$

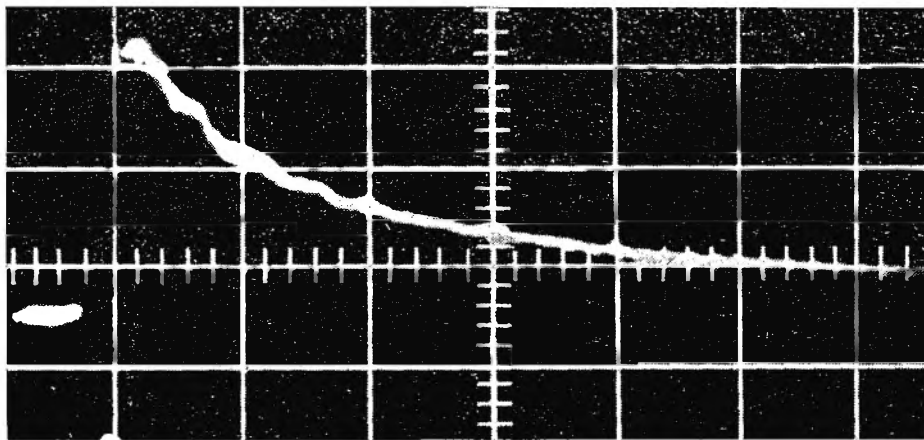
Соответствующая обработка экспериментальных данных представлена на рис. 27 в аррениусовых координатах.



**Рис. 27.** Влияние температуры на константу гибели  $e_{\text{гидр}}^-$  по реакции 2-го порядка

Правомерность указанной интерпретации реакции 2-го порядка подтверждается результатами экспериментов в присутствии добавок  $\text{HF}$  ( $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ). Известно, что фтористоводородная кислота способна эквивалентно замещать молекулу воды в кристаллической решетке льда [22, 23] и растворяться за счет этого вплоть до концентраций  $7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  (259°K) без нарушения гомогенности решетки [24]. Проведенная специальная проверка подтвердила ожидаемую равномерность распределения  $\text{HF}$  по объему образца. Поскольку количество вводимых протонов на единицу объема намного превышало концентрацию генерируемых импульсом частиц, в таких образцах наблюдалась гибель  $e_{\text{гидр}}^-$  по закону для псевдомономолекулярных реакций (рис. 28). При этом абсолютная величина константы скорости и ее температурная зависимость (рис. 29) во льду с добавками  $\text{HF}$  удовлетворительно совпали с величиной  $k_{e_{\text{гидр}}^- + \text{H}_3\text{O}^+}$  и зависимостью ее от температуры:

$$k_{\text{HF}} = (1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{14} \exp [-(4,3 \pm 0,4)/RT].$$

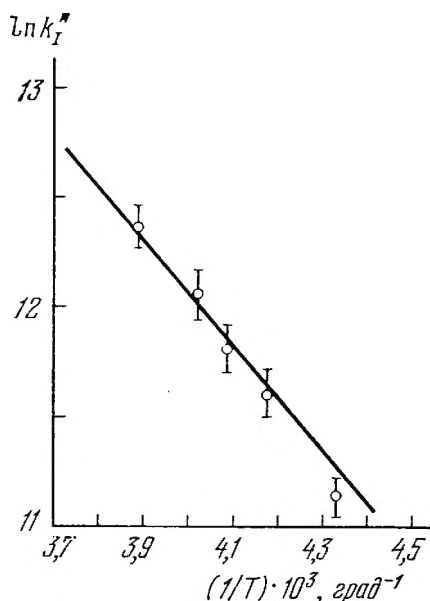


**Рис. 28.** Кинетика гибели  $e_{\text{гидр}}^-$  в кристаллическом льду с добавкой  $1,1 \cdot 10^{-5} M$  фтористоводородной кислоты (одно большое деление — 2 мксек)

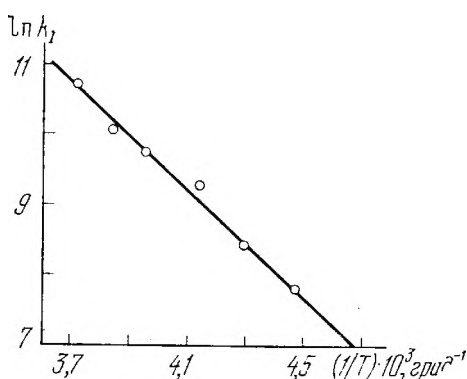
Приведенное значение удовлетворительно совпадает с величиной, определенной ранее в работе [18] и равной  $4 \cdot 10^{10}$  л/моль·сек.

Однозначность трактовки реакции 2-го порядка как реакции  $e_{\text{гидр}}^-$  с ионом гидроксония была также доказана в синхронных оптико-электрических измерениях [25] (см. также главу VII). Характерное время спада наведенной электропроводности на первом участке после импульса, связанное с уменьшением концентрации заряженных и наиболее подвижных частиц ( $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $e_{\text{гидр}}^-$ ) практически равно характерному времени спада сигнала оптического поглощения  $e_{\text{гидр}}^-$ . Так как движение протона во льду практически безактивационно [26], величину энергии активации реакции 2-го порядка (3—4 ккал/моль), по-видимому, следует приписать энергии активации химического процесса образования нейтрального атома из двух ионов.

Значительно сложнее трактовка реакции 1-го порядка, константа скорости которой определяется величиной отрезка на оси ординат (см. рис. 26). В результате анализа тщательности очистки использованных реактивов и специфической избирательности льда в отношении примесей следует исключить трактовку этой реакции как псевдомономолекулярного взаимодействия с примесями. С таким же основанием можно отбросить возможность псевдомономолекулярного взаимодействия с остальными продуктами, образующимися в результате действия излучения; таковыми могут являться либо радикалы  $\text{OH}$ , концентрация которых, согласно [19], в  $\sim 3$  раза больше  $[e_{\text{гидр}}^-]$ , либо возбужденные молекулы воды, для которых указанное соотношение равно 6—8 [25]. Любое подобное взаимодействие в ходе примененной обработки рассматривается как реакция бимолекулярная.



**Рис. 29.** Влияние температуры на константу гибели  $e_{\text{гидр}}^-$  в присутствии  $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ M HF}$  по псевдомономолекулярному закону ( $k_T^H = (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^9 \cdot \exp [-(4,3 \pm 0,4)/RT]$ )



**Рис. 30.** Влияние температуры на константу гибели  $e_{\text{гидр}}^-$  по реакции 1-го порядка

И, наконец, абсолютная величина константы скорости этой реакции, равная при  $272^\circ \text{K}$   $3,3 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ , более чем на порядок превышает определенное значение для взаимодействия  $e_{\text{гидр}}^-$  с жидкой водой ( $888 \text{ сек}^{-1}$  при  $293^\circ \text{K}$  [7]). Поэтому в работе [27], на основании представлений поляронной теории, было предположено, что этот процесс обусловлен тепловой диссоциацией локализованного электрона в зонное состояние. Будучи в полярном состоянии, электрон находится в потенциальной яме, глубина которой определяется диэлектрическими характеристиками среды.

Несмотря на значительную глубину потенциальной ямы, имеется тем не менее определенная вероятность того, что состояние с локально деформированным диэлектриком и связанным в поляризационной яме электроном (полянное) перейдет в состояние с недеформированным диэлектриком и «свободным» электроном. Такой переход возможен за счет тепловых флуктуаций, и, поскольку он является энергетически невыгодным, вероятность его пропорциональна  $\exp(-E_a/RT)$ . Энергия активации такого перехода  $E_a$  определяется изменением свободной энергии всей системы и оказывается существенно меньше энергии оптического перехода в полярном состоянии. Теоретическое рассмотрение,



проведенное в [28], показало, что она равна  $\sim 1/4$  величины энергии, поглощаемой в процессе фотоперехода полярона. В согласии с определенной величиной энергии максимума спектра оптического поглощения [14, 17—19], это приводит к значениям энергии тепловой диссоциации полярона  $\sim 0,45$  эв или  $\sim 10$  ккал. Эта величина сопоставима с результатом анализа температурной зависимости  $k_I$ , представленным на рис. 30.

Судьбу зонного электрона нельзя выяснить, используя только спектроскопические методы исследования. Весьма критичными в этом смысле могли бы явиться синхронные оптико-электрические исследования. В случае правильности выдвинутого предположения можно было ожидать различия временных законов релаксации токовой кривой и изменения оптической плотности образца. С точностью до ошибок эксперимента подобное различие обнаружено не было, однако для обоснованного окончательного заключения точность эксперимента должна быть существенно увеличена.

В поддержку выдвинутого предположения следует упомянуть данные работы [29]. В этой работе при кинетической обработке данных экспериментальных измерений было обнаружено существенное увеличение суммы радиусов эффективного взаимодействия  $e_{\text{гидр}}^-$  с акцепторами с понижением температуры: от  $5\text{\AA}$  при  $230^\circ\text{K}$  до  $75\text{\AA}$  при  $170^\circ\text{K}$ . Рост  $R_{e_{\text{гидр}}}^- + R_{\text{NO}_3^-}$  может объясняться переносом электрона на расстояния порядка нескольких диаметров, что согласуется с нашим предположением. Поэтому вопрос этот нуждается в дальнейших исследованиях.

### КОНКУРЕНТНЫЙ МЕТОД

Спецификой радиационно-химических систем является то, что при действии излучения в них одновременно генерируются частицы с противоположными свойствами: окислительные (радикалы  $\text{OH}$ ) и восстановительные (сольватированные электроны и атомы водорода). Поэтому, чтобы определить направление процесса и его кинетику, необходимо знать механизм процесса и константы скорости протекающих реакций.

Самое широкое применение в практике исследования таких процессов получил метод с использованием конкурирующих реакций в условиях трансформации радикалов, являющийся по сути радиационно-химической модификацией давно известного в обычной химической кинетике конкурентного метода. Особую ценность он представляет в том смысле, что в условиях стационарного облучения позволяет с достаточной степенью достоверности устанавливать механизм протекающего брутто-процесса, определять, какие реакции он включает, и находить величины отношений констант скорости конкурирующих реакций. Последнее дает возможность построить шкалу относительной реакционной способности различных акцепторов с тем или иным короткоживущим продуктом взаимодействия излучения с веществом.



Сущность метода заключается в следующем. В раствор вводится трансформирующий акцептор, например молекулярный водород. При этом возникающий в радиоллизе радикал гидроксила частично или полностью (в зависимости от концентрации  $\text{H}_2$ ) превращается в атом Н по реакции:



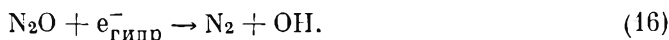
Полная трансформация, возможная при насыщении раствора водородом под давлением, позволяет изучать реакции атомарного водорода с различными акцепторами без осложняющего влияния реакций  $\text{OH}$ -радикалов (см., например, [30]), которое затрудняет уверенное выяснение правильной картины в обычных условиях. В системах с трансформацией радикалов оказывается возможным провести количественное изучение экспериментальных зависимостей и получить достоверные сведения о механизме реакции.

Использование конкурентного метода в импульсном радиоллизе имеет свою специфику, которую можно наглядно проследить на примере результатов работы [31].

В радиационной химии для трансформации восстановительной компоненты радиолиза в окислительную (радикалы  $\text{OH}$ ) издавна применяется закись азота. Со времени появления первой работы [32] считалось, что введение ее сопровождается следующей реакцией:



Положение существенно не изменилось после открытия  $e_{\text{гидр}}^-$ , поскольку Дейнтоном и Петерсоном [33] было постулировано и доказано протекание идентичной реакции



Высокая константа скорости реакции (16) вызывала сомнение у многих исследователей [34—37], однако впервые, по-видимому, Цапский [34] указал на возможность участия не  $\text{N}_2\text{O}^-$  или  $\text{OH}$ , а ион-радикала  $\text{O}^-$  в химических превращениях в некоторых водных системах. Он выдвинул эту гипотезу, основываясь на значении  $pK=11,85$  реакции трансформации  $\text{OH}$ -радикала:

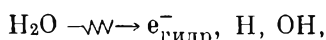


что приводило (в предположении  $k'_{17}=10^{10} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ ) к времени жизни  $\text{O}^-$  порядка  $10^{-9} - 10^{-8} \text{ сек}$  при  $pH > 2$ . Оправданность такого предположения и была продемонстрирована в цитируемой работе.

Для проведения исследования была выбрана система не с ординарной, а с двойной трансформацией. Кроме  $\text{N}_2\text{O}$  она включала еще два растворенные вещества,  $\text{RNH}_2$  и  $\text{S}$ , способные реагировать с радикалами  $\text{OH}$  или с их эквивалентами  $\text{O}^-$ . В качестве  $\text{RNH}_2$  были использованы метанол или этанол: это удобно, поскольку при взаимодействии с  $\text{OH}$  последние дают алкоксильные ради-

калы RH, показывающие полосу поглощения в ближнем ультрафиолете и легко по ней детектируемые. В качестве же сопряженного акцептора S были использованы ионы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ .

Очевидно, что при условии правильности высказанной Цапским гипотезы в диапазоне  $3,5 < \text{pH} < 10$  оправданно предположить протекание следующих реакций:



Для последующего количественного описания детектируемых процессов введем обычные в таких случаях обозначения:  $G_X$  — первичный выход радикала X;  $G(Y)$  — экспериментально наблюдаемый выход радикала (или вещества) Y;  $v_i = k_i c_{\text{Ac}} c_X$  — скорость  $i$ -ой реакции и  $G(i)$  — ее выход. Тогда из записанной реакционной схемы следует, что

$$G(\text{S}^+) = G_{23} + G_{24}. \quad (\text{III.6})$$

Величину выхода радикалов  $\text{S}^+$  по реакции (23) выразим через  $G$ , учитывая, что радикалы OH исчезают только в реакциях (21) и (23)

$$G_{23} = G(\text{OH}) / (1 + v_{21}/v_{23}). \quad (\text{III.7})$$

В этом выражении следует использовать величину именно наблюдаемого выхода  $G(\text{OH})$ , так как помимо первичных во взаимодействие вступают и радикалы, образованные в реакции (20), т. е.

$$G(\text{OH}) = G_{\text{OH}} + G_{20}, \quad (\text{III.8})$$

количество которых, при условии полной трансформации  $e_{\text{гидр}}^-$  в реакции (19), будет определяться соотношением скоростей равновесной реакции (20) и реакции взаимодействия с растворенными акцепторами, так что

$$G_{20} = \frac{G_{e_{\text{гидр}}^-}}{1 + (v_{22} + v_{24})/v_{20}}. \quad (\text{III.9})$$

Аналогично для  $O^-$

$$G_{24} = \frac{G_{e^- \text{ гидр}}}{1 + (v_{20} + v_{22})/v_{24}} \quad (\text{III.10})$$

Комбинируя совокупность выше записанных выражений, получим вместо (III.6) следующее выражение:

$$G_{(S+)} = \frac{G_{OH} + G_{e^- \text{ гидр}}/[1 + (v_{22} + v_{24})/v_{20}]}{1 + v_{21}/v_{23}} + \frac{G_{e^- \text{ гидр}}}{1 + (v_{20} + v_{22})/v_{24}} \quad (\text{III.11})$$

Для удобства количественной кинетической обработки данных, полученных методом импульсного радиолиза, целесообразно полученное выражение преобразовать к виду, включающему вместо выхода детектируемого соединения непосредственно измеряемую (фиксируемую) величину оптической плотности раствора этого соединения. Выражение (III.11) в этом случае несколько трансформируется:

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1 - G_R/[1 + v_{20}/(v_{22} + v_{24})]}{1 + v_{21}/v_{23}} + \frac{G_R}{1 + (v_{20} + v_{22})/v_{24}} \quad (\text{III.12})$$

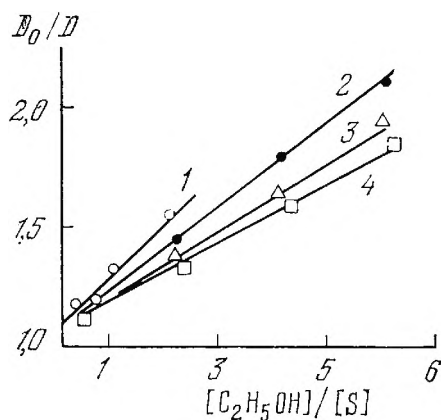
Величины  $D$  и  $D_0$  обозначают здесь начальные (т. е. без учета последующих превращений) величины оптической плотности вещества в присутствии и в отсутствие сопряженного акцептора  $RH_2$ , а значение  $G_R$  определяется выражением

$$G_R = G_{e^- \text{ гидр}} / (G_{e^- \text{ гидр}} + G_{OH}).$$

Полученное уравнение во многом сходно с некоторыми из выражений, применявшихся ранее при кинетическом анализе механизма радиолиза сложных многокомпонентных систем с трансформацией радикалов (см., например, работу [38]). Упрощающим обстоятельством рассматриваемого случая, однако, является существенно большая возможность оптимизации системы, т. е. приведения ее к положению, когда преимущественное значение имеет конкуренция двух параллельных реакций превращения одного радикала. Такой способ определения кинетических параметров сложной системы по аналогии можно назвать методом последовательных приближений.

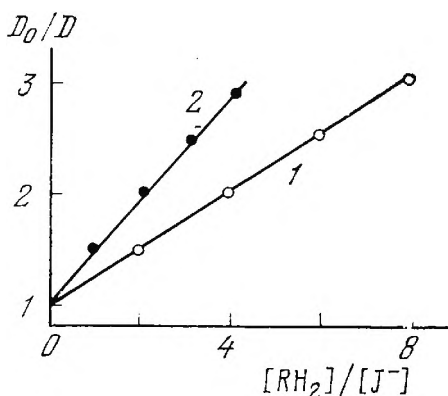
На первом этапе целесообразно привести систему к состоянию, в котором единственными конкурирующими процессами будут реакции (21) и (23) радикалов  $OH$  с растворенными акцепторами. Требуемое состояние может быть реализовано следующими двумя способами.

1. При использовании вместо трансформирующего акцептора  $N_2O$  какого-либо другого акцептора гидратированного электрона, способного уводить последний из сферы реакции, например  $O_2$ . Однако такой способ целесообразно использовать только как проверочный.



**Рис. 31.** Графическое решение уравнения (III.13) по экспериментальным данным [31]

Сопряженный акцептор для различных опытов: 1 — KBr; 2 —  $K_4Fe(CN)_6$ ; 3 — KCNS; 4 — KI



**Рис. 32.** Графический анализ результатов конкуренции  $CH_3OH$  (1) и  $C_2H_5OH$  (2) с  $J^-$ -ионом по данным [31]

2. При исследовании насыщенных закисью азота растворов в условиях относительно низкой концентрации сопряженных акцепторов  $RH_2$  и S, при которой  $v_{20} \gg v_{22} + v_{24}$ .

В обоих указанных случаях уравнение (II.24) видоизменяется к следующему удобному для графической обработки простому выражению

$$D_0/D = 1 + v_{21}/v_{23} = 1 + (k_{21}/k_{23}) ([RH_2]/[S]), \quad (III.13)$$

являющемуся уравнением прямой с угловым коэффициентом, равным отношению констант скоростей реакции (21) и (23). На рис. 31 в качестве иллюстрации изображены результаты графической обработки экспериментальных данных, полученных в растворах этанола при варьировании величины отношения  $[RH_2]/[S]$ . Наиболее существенным здесь является хорошее согласие определенных величин с оценками, полученными на основании известных абсолютных значений констант скоростей этих реакций, определенных прямыми измерениями. Подобное совпадение подтверждает результаты Дейнтона и Петерсона о действительном протекании в этих условиях реакции трансформации  $e_{гидр}^-$  по уравнению (16).

Вторым активным действующим компонентом анализируемой системы, причем также окислительным, является ион-радикал  $O^-$ , являющийся, собственно говоря, щелочной формой гидроксильного радикала. Естественно поэтому, что в сильнощелочной среде вся окислительная компонента радиоллиза, в том числе и образующийся непосредственно из воды радикал  $OH$ , за счет смещения равновесия диссоциации (20) будет присутствовать в форме

ион-радикала  $O^-$ . Использование отмеченного обстоятельства делает возможным корректное определение не искаженных вкладом реакций радикала  $OH^1$  кинетических характеристик ион-радикала  $O^-$  во взаимодействии с введенными акцепторами.

В работе [31] концентрация введенной  $NaOH$  составила  $0,58 M$ , что при использовании приводимой в работе [34] величины  $k_{OH+OH^-} \approx 10^{10} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$  обеспечивает полное превращение  $OH \rightarrow O^-$  за время  $10^{-9} \text{ сек}$ . В этих условиях при относительно низких концентрациях растворенных веществ, а именно  $[J^-] = 5 \cdot 10^{-4} M$  и  $[RN_2]/[J^-] \leq 8$ , оказывается возможным исследовать конкуренцию растворенных спиртов с иодид-ионом и определить таким путем константу взаимодействия  $O^-$  с  $RN_2$  ( $k_{22}$ ). Результаты графического анализа этих данных представлены на рис. 32; рассчитанная из этих данных величина  $k_{22}$  оказалась равной для метанола  $5,3 \cdot 10^8$  и для этанола  $9,8 \cdot 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ , что хорошо согласуется с данными прямых измерений.

II, наконец, завершающим этапом является непосредственное рассмотрение правильности гипотезы Цапского о возникновении в качестве промежуточного продукта взаимодействия  $e_{гидр}^-$  с  $N_2O$  ион-радикала  $O^-$ . Для этого необходимо, очевидно, использовать нейтральный раствор с концентрацией  $^2 RN_2$  такой, чтобы скорости реакций (20) и (22) были сравнимы, т. е. экспериментально определенная величина  $v_{20}/v_{22} \neq 0$ . Используя тогда полученное выше значение  $k_{22}$ , можно вычислить величину  $k_{20}$ . Она проявляет постоянство в исследованном диапазоне варьирования концентрации и оказывается равной  $(9,6 \pm 2,3) \cdot 10^7$ .

Определенное значение  $k_{20}$  в сочетании с величиной  $pK$  реакции (20) [36, 37] даст в результате  $k_{OH+OH^-} = 1,3 \cdot 10^{10} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ . В то же время оценка по результатам работ [39, 40] приводит к сопоставимой величине  $6,4 \cdot 10^9 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ . Поскольку все данные о величине  $k_{OH+OH^-}$  получены перекрестными косвенными способами, совпадение можно считать удовлетворительным. Другим аргументом следует считать совпадение кинетических характеристик ион-радикала  $O^-$ , возникающего по реакции (19) и в результате ионной диссоциации радикала  $OH$ .

Подтверждение факта образования ион-радикала  $O^-$  дает несколько неожиданное следствие. Речь идет о возникающей возможности исследования в условиях нейтральных и даже кислых растворов кинетических характеристик реакций взаимодействия  $O^-$  с такими положительными ионами, как, например,  $Fe^{2+}$  и  $Ce^{3+}$ , не стабильными в щелочной среде. При этом необходимо, чтобы

<sup>1</sup> Можно привести оценки времен: реакция  $e_{гидр}^- + N_2O$  заканчивается полностью за время  $\sim 10 \text{ нсек}$ ,  $O^-$  превращается в  $OH$  с  $\tau_{1/2} = 7 \text{ нсек}$  и  $OH$  реагирует с растворенными веществами за  $2-20 \text{ нсек}$ .

<sup>2</sup> Специальными экспериментами было установлено, что величина  $k_{24} = 3 \cdot 10^7 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ .

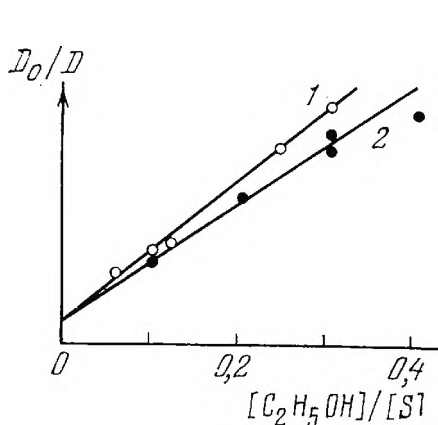


Рис. 33. Определение констант скорости взаимодействия  $O^-$  с  $Fe^{2+}$  (1) и  $Ce^{3+}$  (2)

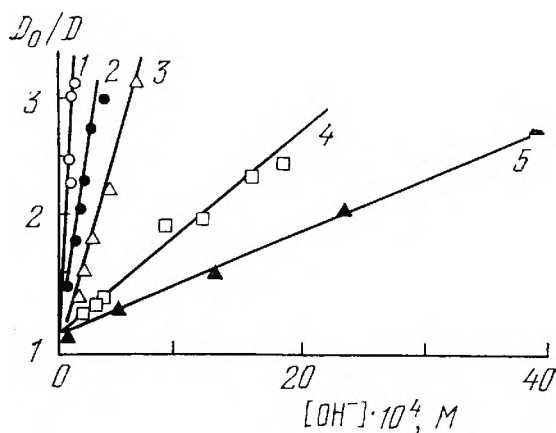


Рис. 34. Зависимость  $D_0/D$  от  $[OH^-]$  [уравнение (III.14)] в растворах NaBr. Концентрация  $Br^-$ ,  $n \cdot 10^{-4}$  M: 1—1,0; 2—1,47; 3—2; 4—5,1; 5—7,7

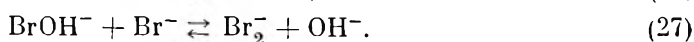
концентрации их были достаточными для предотвращения протекания реакции (20).

Продуктами окисления являются более высокие валентные состояния  $Fe^{3+}$  и  $Ce^{4+}$ , концентрации которых могут быть измерены спектрофотометрически. Пример графической обработки проведенных измерений представлен на рис. 33. Рассчитанные из наклонов полученных прямых величины  $k_{21}/k_{23}$  равны 5,45 и 6,5 соответственно для  $Fe^{2+}$  и  $Ce^{3+}$ . Этот результат показывает, что, как и следовало ожидать (см. «Введение»), ион-радикал  $O^-$  реагирует с положительно заряженными  $Fe^{2+}$  и  $Ce^{3+}$  быстрее, чем незаряженный гидроксильный радикал.

Другим примером конкурентного метода является исследованная в растворах  $J^-$ ,  $Br^-$  и  $CNS^-$  реакция образования оптически активного ион-радикала  $X_2^-$ . Впервые исследовавший эти системы Баксендейл с сотр. [41] для объяснения полученных им результатов выдвинул предположение об обратимости реакции ассоциации



Растворы бромид-иона недавно были подробно исследованы Бихаром [42]. Последний постулировал более сложную кинетику, включающую реакции



Согласно проведенному им рассмотрению, оптическая плотность облученных растворов должна подчиняться уравнению

$$\frac{D_0}{D} = 1 + \frac{[OH^-](1 + k_{26}[Br^-])}{k_{26}k_{27}[Br^-]^2}. \quad (III.14)$$



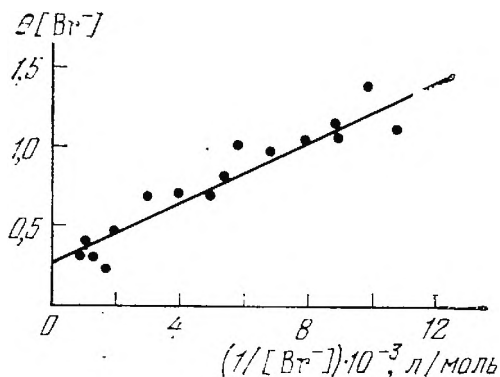


Рис. 35. Графическое решение уравнения (III.16) по результатам работы [42]; прямая рассчитана по методу наименьших квадратов

Тогда при постоянной концентрации  $\text{Br}^-$  изменение рН среды должно приводить к линейному изменению величины отношения  $D_0/D$  в зависимости от  $[\text{OH}^-]$ . Рис. 34 демонстрирует справедливость подобного утверждения на примере экспериментальных исследований в насыщенных закисью азота растворах, содержащих различные концентрации бромид-иона. Наклоны отдельных прямых описываются следующим уравнением:

$$\Theta = \frac{1 + k_{26} [\text{Br}^-]}{k_{26} k_{27} [\text{Br}^-]^2} \quad (\text{III.15})$$

и, как видно, в свою очередь, могут быть приведены к линейному виду

$$\Theta [\text{Br}^-] = \frac{1}{k_{27}} + \frac{1}{k_{26} k_{27} [\text{Br}^-]} \cdot \quad (\text{III.16})$$

Графическое решение этого уравнения по экспериментальным данным представлено на рис. 35. Отрезок на ординате равен, очевидно,  $1/k_{27}$  и наклон прямой  $1/k_{26} k_{27}$ , откуда были рассчитаны величины констант равновесий (26) и (27), равные  $K_{26} = 2300 \text{ л/моль}$  и  $K_{27} = 4,35$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Eigne, L. De Mayer, H. C. Spatz. Ber. Bunsen Ges., 68, 19 (1964).
2. K. Schmidt, E. J. Hart. ACS Advance. in Chem., 81, 267 (1968).
3. F. S. Dainton, H. Sutton. Trans. Faraday Soc., 49, 1011 (1953).
4. Э. Харт, М. Анбар. Гидратированный электрон. Перев. с англ. под ред. А. К. Пукаева. М., Атомиздат, 1973.
5. J. K. Thomas, S. Gordon, E. I. Hart. J. Phys. Chem., 68, 1524 (1964).
6. E. M. Fielden, E. I. Hart. ACS Advance in Chem., 50, 253 (1965).
7. E. I. Hart, S. Gordon, E. M. Fielden. J. Phys. Chem., 70, 150 (1966).
8. D. M. Brown, F. S. Dainton, J. P. Keene, D. C. Walker. Proc. Chem. Soc., 1964, 266.
9. L. M. Dorfman, M. S. Matheson. In: «Progress in Reaction Kinetics», v. 3. Ed. G. Porter. Oxford, Pergamon Press, 1964, p. 39.
10. L. M. Dorfman, I. A. Taub. J. Amer. Chem. Soc., 85, 2370 (1963).
11. J. P. Keene. Disc. Faraday Soc., 36, 304 (1963).
12. J. P. Rabani, M. S. Matheson. J. Phys. Chem., 70, 761 (1966).

13. *J. K. Thomas, S. Gordon, E. I. Hart.* J. Phys. Chem., 68, 1524 (1964).
14. *V. N. Shubin, V. A. Zhigunov, V. I. Zolotarevsky, P. I. Dolin.* Nature, 202, 1002 (1966).
15. *F. Jona, P. Scherrer.* Helv. phys. acta, 25, 35 (1952).
16. *Т. Е. Перникова.* Канд. дисс. М., Ин-т электрохимии АН СССР, 1972.
17. *В. Н. Шубин, В. А. Жигунов, В. И. Золотаревский, П. И. Долин.* ДАН СССР, 174, 416(1967).
18. *G. Nilsson, H. C. Christensen, J. Fenger, P. Pagsberg, S. O. Nielsen.* ACS Advance in Chem., 81, 71 (1968).
19. *I. A. Taub, K. Eiben.* J. Chem. Phys., 49, 2499 (1968).
20. *W. Boguth, R. Repges.* Ber. Bunsen Ges., 71, 1046 (1967).
21. *Ю. И. Шаранин, В. Н. Шубин, П. И. Долин.* ДАН СССР, 195, 896 (1970).
22. *E. I. Workman.* Science, 119, 73 (1954).
23. *F. Truby.* Science, 121, 405 (1955).
24. *I. W. Iribarne, L. Levi, R. C. de Pena, R. Norscini.* J. chim. phys., 58, 208 (1961).
25. *Yu. I. Sharanin, V. N. Shubin, T. E. Pernikova, V. I. Zolotarevsky, P. I. Dolin.* Nature, Phys. Sci., 234, 14 (1971).
26. *B. Bullemer, N. Riehl.* Phys. Letters, 32, 411 (1966).
27. *T. E. Pernikova, S. A. Kabakchi, V. N. Shubin, P. I. Dolin.* Radiat. Effects, 5, 133 (1970).
28. *В. Н. Богомолов, Е. Н. Кудинов, Д. И. Мирлин, Ю. А. Фирсов.* ФТТ, 9, 2077(1967).
29. *F. S. Dainton.* Ber. Bunsen Ges., 75, 608 (1971).
30. *V. N. Shubin, P. I. Dolin.* Radiat. Res., 19, 345 (1963).
31. *D. Zehavi, J. Rabani.* J. Phys. Chem., 75, 1738 (1971).
32. *U. A. Proskurnin, V. M. Kolotyarkin.* Proc. 2 nd Internat. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, v. 29. Geneva, United Nations, 1958, p. 52.
33. *F. S. Dainton, D. B. Peterson.* Proc. Roy. Soc., A267, 44 3(1962).
34. *G. Czapski.* Radiation Chemistry of Aqueous systems. Ed. *G. Stein.* Jerusalem, Weizman Sci. Press, 1968, p. 211.
35. *M. Anbar, R. A. Munoz, P. Rona.* J. Phys. Chem., 67, 2708 (1963).
36. *J. Rabani, M. S. Matheson.* J. Phys. Chem., 70, 761 (1966).
37. *J. L. Wekks, J. Rabani.* J. Phys. Chem., 70, 2100 (1966).
38. *В. Н. Шубин, П. И. Долин.* ДАН СССР, 140, 1380(1961).
39. *J. Rabani, M. S. Matheson.* J. Amer. Chem. Soc., 86, 3175 (1964).
40. *G. E. Adams, J. W. Boag, B. D. Michael.* Trans. Faraday Soc., 61, 492 (1965).
41. *J. H. Baxendale, P. L. T. Bevan, D. A. Stot.* Trans. Faraday Soc., 64, 2389 (1968).
42. *D. Behar.* S. Phys. Chem., 76, 1815 (1972).

#### ГЛАВА IV

### КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

В 1962 г. Боуг и Харт [1], применив метод импульсного радиолиза в сочетании с оптической регистрацией, аппаратурно разработанный ранее [2], получили прямые экспериментальные доказательства возникновения сольватированного электрона при действии излучения на воду и водные растворы. Это открытие предопределило возможность резкой интенсификации кинетических исследований реакций с участием  $e_{\text{сольв}}^-$  и одновременно несколько завуалировало или, правильнее сказать, отодвинуло на второй план интерпретацию свойств и поведения его как обычной химической частицы. Между тем вся история возникновения равно как и продолжающегося развития представлений о  $e_{\text{сольв}}^-$  связана с использованием именно такой интерпретации природы этого образования.

#### СВОБОДНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ В ДИЭЛЕКТРИКАХ

Впервые представление о том, что свободный электрон, причем не в обычном физическом качестве, т. е. в виде волны, а именно в химическом смысле слова свободный, т. е. в виде своеобразной, но в общем-то обычной химической частицы, может в определенных условиях существовать в конденсированной фазе, было сформулировано в 1908 г. Крауссом [3]. Краеугольным камнем построенной им картины явились данные по обнаруженной и исследованной электропроводности растворов щелочных металлов в жидком аммиаке, определенно свидетельствовавшие о существовании в них подвижных носителей тока. Чтобы объяснить это, Краусс предположил, что металл в таких растворах может, безотносительно к приложенному электрическому полю, диссоциировать на ионы, уподобляясь в известном смысле слова слабому электролиту.

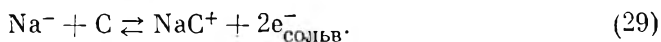
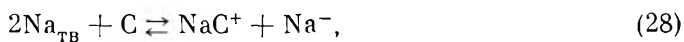
Определенные затруднения возникали здесь, однако, в определении природы отрицательного носителя тока, обладавшего подвижностью на порядок более высокой, чем все известные к тому времени анионы. В то же время анализ энергетических характеристик процесса отщепления атомом металла «свободного» электрона утверждал, что подобный процесс является энергетически крайне невыгодным — эндотермичность его колеблется около

2—3 эв, и подобная «диссоциация» может происходить за счет тепловых колебаний молекул среды с очень малой вероятностью. Противоречивость создавшегося положения заключалась в том, что эксперимент свидетельствовал в пользу практического осуществления этого «невозможного» процесса.

В поисках выхода из этого затруднительного положения Краусс предположил, что в описанном реальном случае, относящемся к полярной среде, должно существовать обстоятельство, обеспечивающее настолько значительное снижение указанного энергетического порога, что процесс отщепления электрона становится осуществимым за счет энергии тепловых колебаний молекул среды. В качестве возможной причины этого он привлек обычное для конденсированной фазы представление о гидратации ионов в полярных растворителях, сопровождающейся значительным тепловым эффектом. Таким образом, естественным явилось предположение о том, что электрон в определенных условиях может являть собой элементарнейшую из существующих (мыслимых) химическую частицу — простейший анион, причем, пожалуй, самым весомым обстоятельством, способствующим его возникновению и существованию, является наличие энергии сольватации, обеспечиваемой взаимодействием электрона с молекулами окружающей среды.

Дальнейшие исследования показали правомочность этой гипотезы, причем одновременно было обнаружено, что важное значение имеет энергия сольватации не только электрона, но и катиона металла [4]. Экспериментальное установление отмеченного обстоятельства лишний раз подтвердило правильность уподобления обычных щелочных металлов давно известным в химии электролитам — соединениям, способным диссоциировать на ионы, причем аналогия еще усугубилась после установления существования в растворе недиссоциированных атомов металлов.

Решающую роль в процессах диссоциации играет соответствующее энергетическое активирование валентных электронов щелочных металлов. Это демонстрируется данными работы [4], где исследовалось влияние двух циклических полиэфиров на растворимость Na и K в диэтиловом эфире. Полученные результаты позволяют заключить, что правильный подбор активирующих добавок позволяет в ряде случаев сместить равновесие диссоциации свободных металлов с образованием  $e_{\text{сольв}}^-$  и соответствующего катиона в любой системе. В присутствии комплексующего агента (C) металл диссоциирует по уравнениям



Это открытие ликвидировало казавшуюся необъяснимой обособленность ряда растворителей, в которых, как считалось, даже

щелочные металлы не растворяются и, следовательно, не может существовать  $e_{\text{сольв}}^-$ .

Растворы щелочных металлов в указанных условиях показывают полное подобие растворам слабых электролитов, в которых при определенной концентрации вследствие уравнивания скоростей диссоциации и ассоциации устанавливается обратимое динамическое равновесие



Рассмотренная система щелочные металлы—жидкий аммиак является в каком-то смысле простейшей из всех существующих: энергия связи валентного электрона с ядром у этих элементов наименьшая и составляет, как уже упоминалось,  $\sim 4$  эв. Однако слева направо по периодической системе энергия связи даже наиболее слабо связанных валентных электронов существенно возрастает, так что постулированный ранее процесс диссоциации становится энергетически еще более невыгодным (крайне невыгодным). Последнее результируется в экспоненциальном уменьшении константы равновесия диссоциации и соответствующем снижении стационарной равновесной концентрации  $e_{\text{сольв}}^-$ .

Представим себе, однако, чисто гипотетический случай, а именно, что имеется некоторый умозрительный источник энергии, который сообщает валентным электронам энергию, сравнимую по величине с энергией взаимодействия с ядром подобного элемента. Возникающую ситуацию можно охарактеризовать, сказав, что в результате подобной активации малодиссоциированные (в высказанном смысле) молекулы или ионы приобретают дополнительную энергию, существенно сдвигающую равновесие диссоциации в сторону образования  $e_{\text{сольв}}^-$ . Другими словами, за счет возбуждения одного из электронов система переходит в новое состояние равновесия, находясь в котором она может легко диссоциировать с образованием катиона и сольватированного электрона за счет энергии тепловых колебаний молекул среды.

Такой энергией активации в фотохимическом процессе служит энергия возбужденных молекул, перестроивших свою электронную оболочку при поглощении фотона. Не следует думать только, что конечным результатом привлекаемого процесса обязательно явится непосредственное образование сольватированного электрона: система просто напросто уподобляется уже рассмотренному выше случаю, когда несущественное различие между энергиями связи электрона с ядром и ионов с полярной средой может быть преодолено за счет энергии обычного теплового движения окружающих молекул среды.

Эта гипотеза была впервые сформулирована Франком [5, 6] для объяснения некоторых особенностей фотохимического поведения растворов ионов галоидов. Несколько позднее Платцманом [7] было рассмотрено образование  $e_{\text{сольв}}^-$  при действии ионизирую-

щих излучений, являющееся собственно дальнейшим логическим продолжением случая фотохимической активации. Использование высокоэнергетической радиации приносит новый, ранее не реализовавшийся элемент, а именно возможность вовлечения в общую сумму процессов не только явления внутреннего возбуждения, но также и ионизации.

В результате ионизации происходит удаление электрона от ядра на расстояния, где энергия его взаимодействия с последним составляет величину, меньшую энергии, характерной для обычного теплового движения молекул среды. Результатом этого явится одновременное возникновение под действием излучения как способных к дальнейшей диссоциации активированных (возбужденных) образований, так и непосредственно сольватированных электронов и дырок.

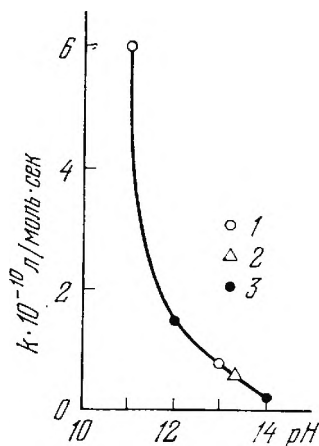
### ЭЛЕКТРОНЫ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Отличительной чертой систем с радиационно-химической генерацией сольватированных электронов является очевидная нестабильность последних. Действительно, здесь в одном и том же объеме сосуществуют как вырванные со своих мест в валентной оболочке электроны, так и покинутые ими положительные ионы, так что все указанные частицы могут между собой рекомбинировать. Стабильное состояние такой облучаемой системы возможно только в условиях действия иницирующего источника; после его выключения система, несомненно, будет релаксировать к стационарно стабильному состоянию, т. е. будет иметь место превращение и гибель всех энергетически неравновесных частиц, в том числе и  $e_{\text{сольв}}^-$ . При этом уже в первых опубликованных работах было зафиксировано замедление процесса релаксации с ростом pH раствора; однако систематическое исследование в этом направлении было предпринято в Институте электрохимии АН СССР [8].

В качестве первого объекта исследования были выбраны щелочные матрицы, не содержащие растворенных веществ акцепторов  $e_{\text{гидр}}^-$ . Содержание щелочи варьировалось от  $10^{-2}$  до  $10\text{ M}$ , причем для каждого раствора исследовалась зависимость времени жизни  $e_{\text{гидр}}^-$  от дозы за импульс, которая эквивалентна начальной концентрации образующихся частиц.

В растворах, насыщенных водородом, при начальной концентрации  $e_{\text{гидр}}^-$   $(5\div 7) \cdot 10^{-6}\text{ M}$  (доза  $3500\text{ рад/имп}$ ) и концентрации щелочи  $10^{-2}$  и  $1\text{ M}$  наблюдается смешанный порядок реакции — 1-й + 2-й, причем вычисленные значения константы скорости реакции 2-го порядка равны  $1,3 \cdot 10^{10}$  и  $2,6 \cdot 10^9\text{ л/моль} \cdot \text{сек}$  соответственно. Для проверки сопоставимости полученных данных с литературными было проведено сравнение с результатами экспериментов, выполненных в аналогичных условиях другими исследователями. На рис. 36 представлена зависимость константы ско-

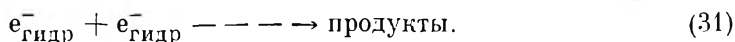




**Рис. 36.** Зависимость константы скорости реакции 2-го порядка от рН в растворах щелочи, насыщенных водородом

1 — данные Харта [9];  
2 — данные Матесона и Рабани [10];  
3 — результаты авторов монографии

рости реакции 2-го порядка от рН, найденная по результатам различных авторов. Как видно из рисунка, наблюдается вполне удовлетворительное согласие полученных данных. Все они ложатся на одну гладкую кривую, спадающую в сторону высоких рН. Эффект увеличения времени жизни первичной частицы с ростом рН был замечен уже давно [11]. Однако однозначного истолкования ему не дано до сих пор. Во всяком случае, по-видимому, подобная зависимость абсолютной величины константы скорости от рН свидетельствует против протекания реакции гибели ее в этих условиях по уравнению



Действительно, в реакции (31) участвуют две одноименно заряженные частицы. Поэтому, в соответствии с теорией солевого эффекта, константа скорости ее при увеличении ионной силы раствора, имеющем место вследствие возрастающей щелочности раствора, должна была бы увеличиваться. Экспериментально наблюдаемый знак эффекта указывает скорее на то, что реагируют две разноименно заряженные частицы. По-видимому, единственно мыслимым процессом такого рода может служить реакция с ионами водорода, образующимися при быстрой диссоциации остаточных ионов  $\text{H}_2\text{O}^+$  [12]. Однако в исследовавшихся сильнощелочных растворах время жизни возникших таким образом ионов гидроксония составляет

$$\tau_{\text{H}^+} = \frac{0,693}{1,4 \cdot 10^{11} \cdot (10^{-2} \div 10)} = 5 \cdot 10^{-10} \div 5 \cdot 10^{-12} \text{ сек},$$

т. е. пренебрежимо мало по сравнению с длительностью наблюдаемого процесса. Поэтому необходимо изыскивать какие-либо другие пути для объяснения обнаруженного явления.

С понижением дозы за импульс в  $\sim 2$  раза процесс исчезновения первичной частицы начинает протекать по закону для реакций 1-го порядка, причем этот закон сохраняется до самых малых исследованных доз,  $\sim 100\text{--}150 \text{ рад/имп.}$

В более ранних исследованиях Харта [11] с импульсным рентгеновским излучением было установлено, что при очень малых дозах,  $\sim 1 \text{ рад/имп}^1$  в щелочных растворах, насыщенных водородом, исчезновение первичной частицы также подчиняется закону для скорости реакций 1-го порядка. Для объяснения этого был предложен механизм, включающий 13 реакций, в том числе реакцию гидратированного электрона с водой. Диапазон исследованных доз не превышал одного порядка, и в этих пределах проведенные машинные расчеты показали удовлетворительное согласие с экспериментом.

Учитывая данные, полученные в настоящей работе, следует признать, что диапазон доз за импульс, в котором кинетика гибели первичной частицы подчиняется закону для реакций 1-го порядка, простирается по крайней мере на 3 порядка — от  $\sim 1000$  до  $1 \text{ рад/имп}$ . Окажется ли возможным на основании рассмотренного в работе [11] механизма объяснить наблюдаемую кинетику в таком широком диапазоне доз за импульс или нет, можно ответить только после проведения соответствующих расчетов. К сожалению, авторы настоящей работы не имели возможностей машинной обработки полученных данных. Это исключало какую-либо проверку упомянутого предположения Харта, что наблюдаемый 1-й порядок процесса является не истинным, а обусловлен суперпозицией большого числа реакций.

Замена в растворе водорода на гелий не вызывает принципиальных изменений в наблюдаемой кинетике исчезновения первичных частиц. Единственным отличием является то, что даже при наиболее высоких из использованных доз в импульсе, до  $3000\text{—}3500 \text{ рад/имп}$ , кинетика гибели подчиняется закону для реакций 1-го порядка. Следует отметить, что этот переход не связан с резким различием концентраций первичной частицы в растворах, насыщенных водородом и гелием, поскольку величина оптической плотности <sup>2</sup> в этих двух случаях отличалась не более чем на 15%.

Таким образом, во всем исследованном диапазоне доз за импульс исчезновение гидратированного электрона в растворах, насыщенных гелием, протекает по реакции 1-го порядка. Наблюдаемая константа скорости по абсолютной величине несколько выше, чем в растворах, насыщенных водородом, однако она и в этом случае уменьшается с понижением дозы за импульс и ростом pH. Эти данные представлены на рис. 37 и 38.

Как следует из полученных результатов, величина наблюдаемой константы скорости является функцией концентрации щелочи и дозы в импульсе, т. е. функцией двух переменных. Вид

<sup>1</sup> Это соответствовало начальной концентрации первичной частицы порядка нескольких наномолей.

<sup>2</sup> Оптическая плотность, как известно, связана с концентрацией следующим образом:  $D = \epsilon lc$ , где  $\epsilon$  — коэффициент экстинкции,  $l$  — толщина слоя и  $c$  — концентрация вещества.

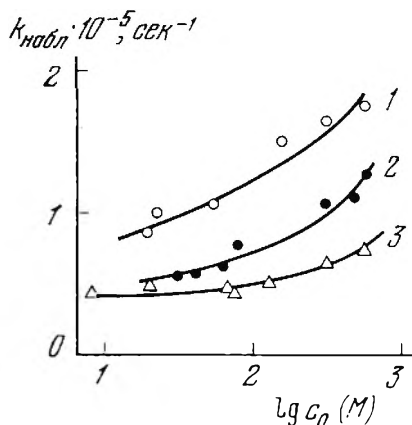
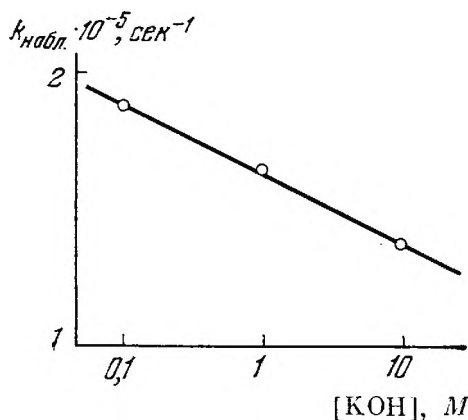


Рис. 37. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции 1-го порядка от концентрации щелочи в растворах, насыщенных гелием; доза  $\sim 3000$  рад/имп

Рис. 38. Влияние дозы в импульсе на величину  $k_{\text{набл}}$   
Концентрация KOH, M: 1—0,1; 2—1; 3—10

этой функции можно найти, используя обычные методы нахождения функции двух переменных, описанные в [13]. Для удобства проведения дальнейших операций введем следующие обозначения независимых переменных: дозу за импульс, выраженную в условных единицах, обозначим через  $x$ , а концентрацию щелочи в исследуемом растворе — через  $y$ . Величины  $k_{\text{набл}}$ , определенные экспериментально при различных  $x$  и  $y$ , представлены в табл. 4.

Как известно, функция двух переменных представляет собой уравнение поверхности в трехмерном пространстве. Непосредственное отыскание подходящей эмпирической закономерности является в этом случае нелегкой задачей. Поэтому ее обычно упрощают, сводя к двумерной задаче отыскания уравнения плоской кривой. Для этого зафиксируем одну из независимых переменных, например  $x$ , что равносильно сечению указанной поверхности

Таблица 4

Величины наблюдаемой константы скорости ( $k \cdot 10^{-5}$ ) при различных значениях  $x$  и  $y$

№ п.п	$x$	$y$			$\lg a$	$b$
		10,5	1,0	0,1		
1	585	0,72	1,26	1,76	5,06	—0,192
2	313	0,66	1,10	1,69	5,02	—0,203
3	140	0,60	0,82	1,52	4,93	—0,238
4	64	0,40	0,59	1,25	4,82	—0,244

Рис. 39. Графическая интерпретация уравнения (IV.2) по данным табл. 4

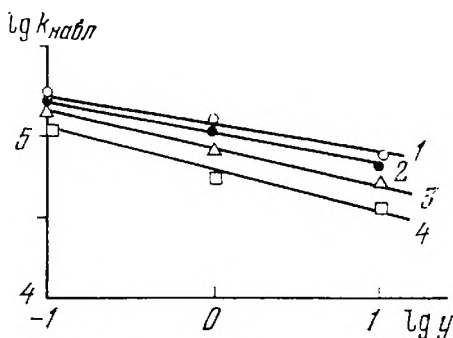
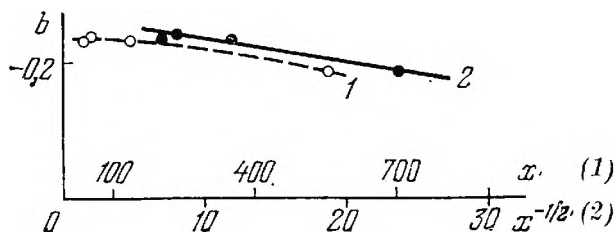


Рис. 40. Определение вида функции  $b = f(x)$  графическим методом



плоскостью  $y, z$ , и аппроксимируем полученную кривую зависимостью, вида

$$\Phi(k_{\text{набл}}) = a + bF(y). \quad (\text{IV.1})$$

Здесь  $a$  и  $b$  суть некоторые функции от  $x$ , которые, однако, в рассматриваемом случае фиксированного  $x$  обращаются просто в постоянные коэффициенты.

Форма зависимости (IV.1) определяется обычно методом выравнивания. Суть его заключается в преобразовании искомой функции таким образом, чтобы превратить ее в линейную функцию. Достигается это путем замены переменных, которые выбираются так, чтобы получилось уравнение прямой линии. В нашем случае достаточно строгим оказалось уравнение

$$\lg k_{\text{набл}} = \lg a + b \lg y. \quad (\text{IV.2})$$

На рис. 39 представлены соответствующие зависимости, построенные по данным табл. 4 при нескольких фиксированных значениях  $x$ . Как видно, экспериментальные точки достаточно хорошо доказывают применимость к данному случаю формулы (IV.2). Потенцируя, получаем выражение для  $k_{\text{набл}}$  в явном виде

$$k_{\text{набл}} = ay^b. \quad (\text{IV.3})$$

Следующей задачей является отыскание вида функций для коэффициентов уравнения  $a$  и  $b$ . Для этого фиксируем последовательно несколько значений  $x$  и подставляем в найденную эмпирическую зависимость (IV.2) значения  $y$  и  $k_{\text{набл}}$  из табл. 4. В ре-

зультате для каждого  $x$  получаем систему из трех уравнений<sup>3</sup> с двумя неизвестными и находим соответствующие величины  $\lg a$  и  $b$  методом наименьших квадратов. Рассчитанные таким образом значения помещены в двух последних столбцах табл. 4.

Теперь можно непосредственно приступить к нахождению эмпирической зависимости  $a$  и  $b$  от  $x$ . Это опять-таки осуществляется подбором вида выражения, достаточно хорошо передающего ход экспериментальной зависимости. Строя график  $b$  в зависимости от  $x$ , убеждаемся, что связь между ними нелинейная (кривая 1, рис. 40), однако в координатах  $b - x^{1/2}$  находим прямолинейную зависимость (кривая 2). Следовательно,

$$b = A + Bx^{1/2}, \quad (\text{IV.4})$$

где  $A$  и  $B$  — численные коэффициенты, величины которых находим методом наименьших квадратов. Зависимость  $a$  от  $x$  удовлетворительно аппроксимируется функцией

$$a = A [1 - \exp(-Bx)]. \quad (\text{IV.5})$$

Поскольку уравнение (IV.5) не линеаризуется, величины коэффициентов  $A$  и  $B$  определяются подбором. Подставляя найденные значения  $a$  и  $b$  в уравнение (IV.3) и возвращаясь к нашим прежним обозначениям, получаем следующее окончательное выражение для величины наблюдаемой константы скорости гибели  $e_{\text{гидр}}^-$ :

$$k_{\text{набл}} = A' [1 - \exp(-B'GI\tau/N)] [\text{KOH}]^{A+B(GI\tau/N)^{1/2}}. \quad (\text{IV.6})$$

Величины входящих в это уравнение численных коэффициентов  $A = -0,29$ ,  $A' = 1,2 \cdot 10^5$ ,  $B = 38$ ,  $B' = 8,5 \cdot 10^5$ .

При обычно используемых величинах дозы за импульс показатель степени при концентрации щелочи  $A + B(GI\tau/N)^{1/2} \leq 0$ . Это означает, что величина наблюдаемой константы уменьшается с ростом концентрации присутствующей в растворе щелочи. На основании имеющегося к настоящему времени экспериментального материала представляется наиболее вероятным, что эта зависимость обусловлена эффектом захвата полярона в ловушках.

Действительно, при низких температурах (близких к температуре жидкого азота и ниже) эффект захвата в концентрированных (5—15 M) растворах наблюдается непосредственно [14]. Захваченные частицы существуют в этих условиях продолжительное время и показывают характерный оптический спектр, а также спектр электронного парамагнитного резонанса с  $g$ -фактором, близким к величине его для свободного электрона [15]. Захваченные частицы могут неограниченно долго существовать, по-видимому, только в темноте. На свету или при искусственном оптическом зондировании происходит высвечивание частиц из ловушек, сопровождающееся исчезновением оптического и радиочастотного спектров [15—17].

<sup>3</sup> В общем случае количество уравнений будет равно числу пар экспериментально полученных значений  $y - k_{\text{набл}}$ .

При более высоких температурах переход частиц из ловушек в свободную зону может, вероятно, происходить в результате взаимодействия с фононами решетки, т. е. имеет место обычный тепловой заброс. Следствием этого является невозможность стабилизации первичной частицы при более высоких температурах, хотя время жизни ее в замороженных растворах щелочи, а также  $\text{LiClO}_4$  оказывается несколько больше, чем в чистом льду [18, 19]. При температурах, близких к комнатной, вероятность обратного фото- или теплового заброса в свободную зону становится очень велика.

В физике твердого тела подобные мелкие ловушки и соответствующие им энергетические уровни называются центрами прилипания и уровнями прилипания. Многочисленные исследования в твердых диэлектриках и полупроводниках [20] показали, что наличие центров прилипания в образце сильно сказывается в нестационарных условиях, изменяя характер релаксации неравновесной системы. Рассмотрение этой задачи для случая, когда установление равновесия между свободными частицами и захваченными в ловушках происходит за время  $\theta \ll \tau_n$  ( $\tau_n$  — время жизни частицы в свободном состоянии) приводит к следующему выражению зависимости полной концентрации частиц от времени

$$n_{\text{общ}} = n_{\text{общ}}^0 \exp(-t/\tau'), \quad (\text{IV.7})$$

где  $\tau'$  — наблюдаемое время жизни, равное  $\tau_n(1 + \alpha M)$ ;  $M$  — концентрация ловушек;  $\alpha$  — коэффициент;  $n_{\text{общ}}^0$  — начальная концентрация частиц.

Как видно, выражение (IV.7), описывающее релаксацию в условиях существования центров прилипания, имеет вид экспоненты, однако постоянная времени этой экспоненты может весьма значительно превышать время жизни частиц в свободном состоянии, причем тем больше, чем выше концентрация ловушек — центров прилипания. На рис. 41 схематично приведены кривые релаксации в отсутствие и при наличии центров прилипания. Несомненно, рассматриваемый в данной работе случай жидких растворов является значительно более сложным, чем случай твердого тела, поскольку здесь нет пространственного разделения различного рода ловушек и зоны <sup>4</sup> свободных частиц.

<sup>4</sup> Использование представлений о зонной структуре в данном случае не есть простое механическое перенесение понятий и терминологии, обычно используемых в физике твердого тела. Здесь следует сослаться на работу Иоффе [21], в которой он, опираясь на результаты целого ряда экспериментальных исследований, пришел к выводу, что «не только кристаллические, но и аморфные вещества могут обладать свойствами полупроводников, обладая зонной структурой энергетических уровней с заполненной валентной зоной и запретной зоной конечной ширины. Зонная структура энергетического спектра сохраняется не только при искажениях периодичности, вызванных тепловым движением, но и при статистическом разбросе характеристик в жидкости».



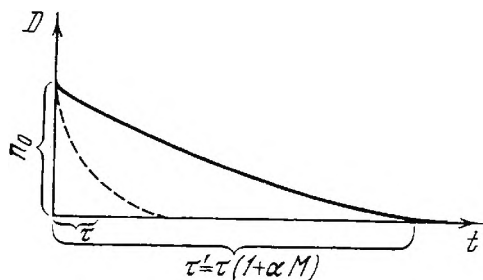


Рис. 41. Кривая релаксации неравновесных носителей в полупроводниках при наличии уровней прилипания (пунктиром показана релаксация в отсутствие ловушек)

Тем не менее описанный подход позволяет дать определенную количественную трактовку экспериментов в щелочах. Действительно, предположим, что время жизни захваченных в ловушках частиц значительно превышает  $\tau_n$  — время жизни частиц в свободном состоянии. В этом случае кинетика гибели первичных частиц будет определяться временем нахождения их в свободной зоне, т. е. временем движения от одной ловушки до другой. Вследствие этого длина свободного пробега частиц оказывается относительно велика и соизмерима (или даже больше) со средним расстоянием  $\delta$  между ловушками — ионами гидроксила или металла в рассматриваемом случае довольно концентрированных растворов.

Возникающая в результате действия излучения исследуемая частица, независимо от того, имеет ли она поляронную природу или экситонную, относится к типу квазичастиц. Согласно общим представлениям физики квазичастиц, эти последние в своем движении по зоне будут рассеиваться только на дефектах структуры — тепловых дефектах, а также ионах или молекулах растворенного вещества. В этом случае обычное диффузионное приближение оказывается неприменимым, и для определения времени переноса между ловушками необходимо использовать другое выражение, согласно которому время движения оказывается обратно пропорционально корню кубическому из концентрации ловушек [22]:

$$t_n = \sqrt{\mu/kT} \delta = \sqrt{\mu/kT} [\text{KOH}]^{-1/3}, \quad (\text{IV.8})$$

где  $\mu$  — эффективная масса частицы; остальные обозначения — обычные. Очевидно, что концентрация частиц  $n$  в свободном состоянии будет определяться временем переноса их  $t_n$  между ловушками, а концентрация захваченных частиц  $m$  — временем нахождения частицы в ловушке  $t_m$ , зависящим от глубины ловушки. Если выполняется записанное выше условие квазиравновесия между захваченными и свободными частицами, то

$$\frac{n}{m} \simeq \frac{t_n}{t_m} = \frac{1}{\gamma} [\text{KOH}]^{-1/3}, \quad (\text{IV.9})$$

откуда

$$n_{\text{общ}} = n + m \simeq n (1 + \gamma [\text{КОП}]^{1/3}), \quad (\text{IV.10})$$

$$n = \frac{n_{\text{общ}}}{1 + \gamma [\text{КОП}]^{1/3}}.$$

Таким образом, концентрация частиц в свободной зоне оказывается много меньшей, чем в отсутствие ловушек, что приведет к увеличению наблюдаемого времени жизни  $\tau'$ . Действительно, скорость распада в этом случае запишется

$$\frac{dn_{\text{общ}}}{dt} = -\frac{n}{\tau_n} = -\frac{n_{\text{общ}}}{\tau_n (1 + \gamma [\text{КОП}]^{1/3})}, \quad (\text{IV.11})$$

так что окончательно будем иметь

$$\tau' = \tau_n (1 + \gamma [\text{КОП}]^{1/3}) \quad (\text{IV.12})$$

или для наблюдаемой константы скорости

$$k_{\text{набл}} \simeq \frac{1}{\tau'} = \frac{1}{\tau_n (1 + \gamma [\text{КОП}]^{1/3})} \simeq k_n [\text{КОП}]^{-1/3}. \quad (\text{IV.13})$$

Эмпирическое выражение дает в пределах точности определения совпадающую зависимость, поскольку в (IV.6) значение  $A = -0,29$ . Кроме того, в показателе для  $[\text{КОП}]$  в формуле (IV.6) имеется дополнительно слагаемое, величина которого зависит от дозы в импульсе. Следует отметить, что при использовавшихся в работе величинах дозы за импульс слагаемое это невелико. Возможно, что появление его связано каким-то образом с диссоциацией воды на  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  под действием излучения, приводящей к увеличению числа ловушек. Однако вопрос об этом требует специального исследования.

### ПРЯМОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ЗАХВАТА ГИДРАТИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА В ЛОВУШКАХ

Как уже отмечалось в главе II, кинетическое поведение многих короткоживущих частиц оказывается возможным исследовать благодаря тому, что они показывают характерные спектры оптического поглощения, непосредственное наблюдение за которыми дает возможность прямо фиксировать процессы возникновения и гибели оптически активных образований. Анализ этих спектров предоставляет сведения о природе исследуемой частицы, характере и степени ее связи со средой, о влиянии на это взаимодействие различных параметров среды и т. д. В этой связи оправданно было ожидать, что захват  $e_{\text{гидр}}^-$  в ловушках, предположенный в предыдущем разделе, проявится определенным образом в энергетических характеристиках наблюдаемой частицы.

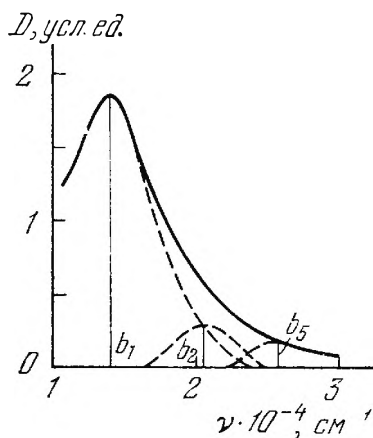


Рис. 42. Спектр оптического поглощения  $e_{\text{гидр}}^-$  в децимолярном щелочном растворе

Увеличение концентрации щелочи до  $10^{-1}$  М не приводит к видимым изменениям в положении спектра поглощения, представляющего собой, как и в нейтральном водном растворе, довольно размытую одиночную полосу с  $\nu_{\text{max}} = (1,38 \pm 0,02) \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  и полушириной  $\sim 1$  эв (рис. 42). Однако в более концентрированных растворах, начиная с 1 М, наблюдаемая полоса поглощения начинает сдвигаться в область более коротких длин волн. Результаты этих экспериментов представлены в табл. 5 вместе с данными о величине оптической плотности раствора при  $\nu = \nu_{\text{max}}$ .

Таблица 5

Сдвиг максимума оптического поглощения в зависимости от концентрации щелочи

NaOH, М	$\nu_{\text{max}} \cdot 10^{-4}, \text{ см}^{-1}$	$D_{\nu_{\text{max}}}^*$	NaOH, М	$\nu_{\text{max}} \cdot 10^{-4}, \text{ см}^{-1}$	$D_{\nu_{\text{max}}}^*$
$10^{-2}$	$1,38 \pm 0,02$	0,142	3	$1,51 \pm 0,03$	0,175
$10^{-1}$	$1,38 \pm 0,02$	0,179	10,5	$1,54 \pm 0,03$	0,135
1	$1,43 \pm 0,02$	0,156			

\*  $\bar{D}_{\nu_{\text{max}}} = 0,155$ ,  $\bar{\Delta} = \pm 13\%$ .

Изменение положения максимума полосы поглощения гидратированного электрона в концентрированных растворах электролитов было впервые отмечено в работе Анбара и Харта [23]. Поскольку оптические свойства гидратированного электрона определяются главным образом диэлектрическими характеристиками среды, естественно связать наблюдаемый эффект с изменением диэлектрических параметров системы при увеличении концентрации растворенного вещества. Здесь, однако, существует вполне определенное противоречие между теорией и экспериментом. Дей-

ствительно, к настоящему времени твердо установлено, что присутствие в растворе высококонцентрированных электролитов приводит к снижению диэлектрической проницаемости среды. Согласно данным работы [24], величина эффективной диэлектрической постоянной падает с ростом концентрации линейно в соответствии с уравнением

$$\epsilon_p = \epsilon_{\text{стат}} + 2\bar{\delta}c, \quad (\text{IV.14})$$

где  $\epsilon_{\text{стат}}$  — статическая диэлектрическая постоянная воды;  $\epsilon_p$  — диэлектрическая постоянная раствора и  $c$  — концентрация электролита (в моль/л). Значения коэффициента  $\bar{\delta}$  для некоторых веществ приведены в табл. 6. Как следует из приведенных данных,

Таблица 6

Молярное снижение диэлектрической постоянной воды  
1 М растворами электролитов при 25° С [24]

Вещество	$\bar{\delta}$ , л/моль	Вещество	$\bar{\delta}$ , л/моль
LiCl	—7	NaF	—6
NaCl	—5,5	KF	—6,5
KCl	—5	NaOH	—10,5
MgCl <sub>2</sub>	—15	KOH	—10
LaCl <sub>3</sub>	—22	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—11

величина диэлектрической постоянной уменьшается в 1 М растворах на 10—20 единиц. Линейное уменьшение диэлектрической постоянной имеет место до концентраций  $\sim 2M$ , после чего изменение ее становится более медленным, чем этого требует уравнение (IV.14). Тем не менее снижение  $\epsilon$  в этих условиях становится настолько значительным, что следует ожидать вполне заметного сдвига полосы поглощения в соответствии с уравнениями для  $\lambda_{\text{max}}$  [25] в длинноволновую область спектра.

Тот факт, что на опыте спектр поглощения сдвигается в коротковолновую область, Анбар и Харт [23], следуя представлениям Штейна — Трейнина, объяснили уменьшением радиуса полости, в которой локализован электрон. Подтверждением правильности такой точки зрения они считали наблюдавшуюся ими корреляцию между положением максимума в спектрах оптического поглощения иодид-иона и гидратированного электрона в различных растворах идентичного состава.

Привлекая для истолкования отмеченного эффекта теоретическую модель Штейна — Трейнина, не следует забывать о том, что гидратированный электрон является не истинным, а лишь квази-анионом, вследствие чего положения этой теории следует применять с осторожностью. На это, в частности, указывают результаты

теоретических расчетов, проведенных Джортнером [26]. Согласно сделанным в его работе оценкам, радиус полости для случая гидратированного электрона равен нулю, т. е. полости как таковой не существует. А если так, то становится бессмысленным распространять на этот случай положения модели Штейна — Трейнина. Все сказанное подтверждается экспериментальными данными Хентца с сотр. [27].

Отмеченное противоречие, однако, отпадает, если предположить [28] возможность локализации в течение некоторого времени  $e_{\text{гидр}}^-$  (полярона) как целого около положительно заряженного иона, химически инертного по отношению к электрону. Если электрон находится от иона на расстоянии, большем

$$r_e = \frac{e^2}{2\varepsilon_{\text{стат}} kT} = 3 \div 4 \text{ \AA}, \quad (\text{IV.15})$$

то можно считать, что всякое взаимодействие между ними отсутствует и полярон свободно перемещается в среде. Но оказавшись на расстоянии  $r < r_e$  от положительного заряда, он задерживается в его окрестности, образуя своеобразную ионную пару:  $K_{\text{гидр}}^+ \dots e_{\text{гидр}}^-$  [8]. В результате потенциальная энергия электрона будет определяться не только его взаимодействием с полярной средой, но и электростатической энергией электрона в поле иона, причем это второе слагаемое пропорционально доле времени  $\varphi$ , проводимой электроном в окрестности катиона. Для случая среды с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью все сказанное выше приводит к следующему выражению для энергии перехода  $1s \rightarrow 2p$ :

$$\hbar\omega_{\text{набл}} = \hbar\omega_{\text{св}} \left[ 1 + \frac{10}{3} \frac{\varphi z}{\varepsilon} \right], \quad (\text{IV.16})$$

где  $\hbar\omega_{\text{св}}$  — энергия, поглощаемая свободным поляроном;  $z$  — эффективный заряд катиона;  $\varepsilon_{\infty} < \varepsilon < \varepsilon_{\text{стат}}$ .

В растворах щелочных металлов с концентрацией  $> 3M$  среднее расстояние между катионами

$$\delta \simeq c^{-1/3} \leq 8 \text{ \AA} \quad (\text{IV.17})$$

становится меньше диаметра пекаровского полярона [25]. Это означает, другими словами, что полярон непрерывно находится от положительных зарядов на расстоянии  $r < r_e$ , так что энергия его определяется уравнением (IV.16) при условии, когда  $z=1$  и  $\varphi=1$ . Тогда оценка по данным табл. 5 приводит к значению выигрыша в энергии  $\sim 0,3 \text{ эв}$  в процессе захвата свободного полярона катионом. Это достаточно для обеспечения достаточной устойчивости подобного образования, которое можно назвать ловушками первого рода.

Одновременно приобретает вполне определенный смысл эмпирически обнаруженная закономерность снижения  $k_{\text{набл}}$  с кон-

центрацией щелочи. Действительно, чем больше последняя, тем меньше становится расстояние между стабильными зарядами и больше  $\phi$  — доля времени, проводимого  $e_{\text{гидр}}^-$  вблизи катиона. Все указанные величины меняются в зависимости от  $c^{1/2}$  и естественно, что уменьшение коэффициента диффузии, а следовательно, и наблюдаемой константы взаимодействия должно коррелировать с этими изменениями.

## ЛОВУШКИ ВТОРОГО РОДА

Предварительные исследования изменений энергетических и кинетических характеристик  $e_{\text{гидр}}^-$  позволяли предположить, что катионы щелочных металлов могут служить ловушками не только для  $e_{\text{гидр}}^-$ , но и для свободных электронов. Существование последних в термическом равновесии со свободными поляронами при температуре 4,2° К было установлено экспериментально для случая кристаллов  $\text{Cu}_2\text{O}$  [29].

Несколько позже возможность взаимно-обратных переходов полярон—зонный электрон постулировалась в работе [30] для объяснения специфики взаимодействия  $e_{\text{гидр}}^-$  с протоном, экспериментально обнаруженной в чистом кристаллическом льду. Повидимому, фаза термолизированных «сухих» электронов характеризуется собой промежуточный этап между состояниями электрона в валентной зоне и поляризационной яме диэлектрика [31].

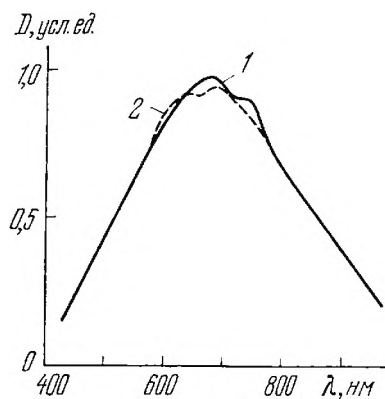
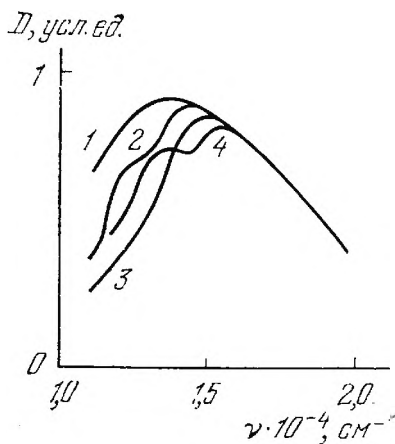
Возможность совместного существования обеих форм установлена в результате подробных исследований стабильных растворов щелочных металлов в жидком аммиаке [32], аминах [33], эфирах [4, 34] и т. п. При больших концентрациях металла (Me) в этих растворителях было обнаружено существование недиссоциированных, но гидратированных атомов Me, показывающих за счет эффекта гидратации несколько смещенную по сравнению с газовой фазой полосу поглощения в видимой области в диапазоне длин волн 600—800 нм. В связи с этим не было каких-либо оснований отбрасывать мысль о возможности в случае радиолитического концентрирования растворов захвата электрона непосредственно катионом калия с образованием недиссоциированного атома  $(\text{K}^+ \dots e^-)_{\text{гидр}}$ .

Первоначальное соотношение между количеством электронов, захваченных в валентных и поляризационных ловушках, можно оценить с помощью формулы, аналогичной ранее предложенной в работе [35]:

$$\% (e^- \dots \text{K}^+)_{\text{гидр}} = \frac{100}{1 + P_{e_{\text{гидр}}}^- N_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{K}^+} N_{\text{K}^+}}. \quad (\text{IV.18})$$

Здесь  $P_{e_{\text{гидр}}}^-$  и  $P_{\text{K}^+}$  — вероятности захвата в поляронное и валентное состояния соответственно;  $N_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $N_{\text{K}^+}$  — число соответствующих ловушек молекул воды или катионов. Для случая





**Рис. 43.** Спектры оптического поглощения в щелочных растворах  
Концентрация КОН, М: 1—0,1; 2—1,0; 3—3,0; 4—14,5

**Рис. 44.** Формы полос поглощения электронных состояний сразу после импульса (1) и через 50 мксек при действии в 12,6 М водной КОН (2)

12,6 М щелочи оценка по формуле (IV.18) показывает, что  $\sim 10\%$  всех электронов захватываются в валентное состояние. Действительно,

$$\frac{100}{1 + P_{e_{\text{гидр}}}^-} \frac{43,09/P_{K+12,6}}{43,09/(E_{\text{ион}} - E_{\text{сух}})} = \frac{100}{1 + 4E_{\lambda_{\text{max}}}} \frac{43,09/(E_{\text{ион}} - E_{\text{сух}})}{12,6} \approx 10\%.$$

(IV.19)

Энергия взаимосвязи электрона с электронной поляризацией среды не учитывается при расчете величины  $\omega$  для  $e_{\text{гидр}}^-$ . Это можно учесть при вычислении  $P_{K+}$ , используя значение  $E_{\text{сух}}$ , экспериментально определенное в работах по фотоэлектрическому эффекту [36, 37] и равное 1,35—1,5 эв.

Получение свидетельств наличия подобного захвата естественно требовало применения корректного экспериментального и теоретического исследования формы полосы поглощения [38, 39]. Для увеличения надежности экспериментальных данных ширина щели монохроматора спектрофотометрического устройства была выбрана возможно более малой, так что разрешающая способность в исследуемой области составляла  $\pm 7$  нм. Результаты проведенного в указанных условиях исследования спектров гидратированного электрона в 0,1—14,5 М растворах калиевой щелочи представлены на рис. 43 в координатах оптическая плотность  $D$  — волновое число  $\nu$ . Как видно, максимум полосы поглощения  $e_{\text{гидр}}^-$  сдвигается с ростом концентрации щелочи в коротковолновую область (ср. также с табл. 5). При этом  $D_{\text{max}}$  и видимая полуширина полосы практически не меняются. Однако несимметричность абсорбционной полосы с повышением щелочности существенно

возрастает настолько, что в  $14,5\text{ M}$  растворе определенно проявляется второй максимум в инфракрасной области спектра.

Эти данные были воспроизведены с использованием электронных импульсов длительностью  $50\text{ нсек}$  от ускорителя У-10. Представленные на рис. 44 результаты этих исследований подтверждают высказанное выше предположение о том, что первичное распределение электронов между валентными и поляризационными ловушками не является равновесным. Соотношение между двумя типами оптически активных частиц меняется во времени, достигая стационарного значения через  $\sim 40\text{--}50\text{ мксек}$  при комнатной температуре. Варьирование температуры облучаемого образца в пределах  $(-10) \div (+140)^\circ\text{C}$  существенно изменяет время достижения стационарного состояния. Однако, как свидетельствуют данные, представленные на рис. 45, эффекты эти не сказываются на первоначальном соотношении количеств двух частиц, образующемся непосредственно в результате действия электронного импульса  $50\text{ нсек}$ . Факт этот является серьезным аргументом, подтверждающим справедливость предложенного авторами подхода.

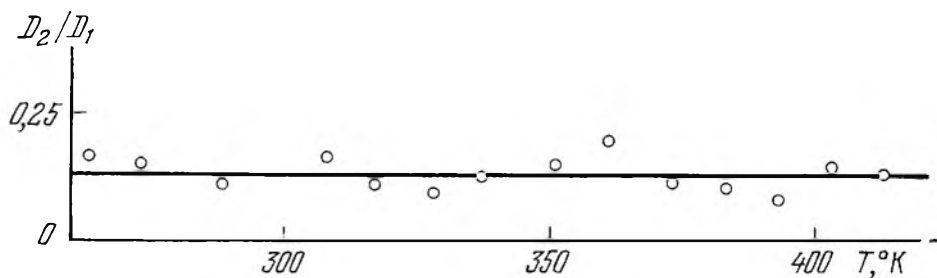


Рис. 45. Первоначальное соотношение интенсивностей полос абсорбции двух электронных состояний при разных температурах

Для исключения возможности того, что обнаруженное в концентрированных растворах щелочи [35, 36] расщепление полосы поглощения локализованных электронов обусловлено ошибками измерения, были проделаны дополнительные серии контрольных опытов. В каждой из них одной точке определенной длины волны соответствовало три кривых  $D = f(\lambda)$  и для каждой  $D$  было вычислено среднеарифметическое и дисперсия среднеарифметического. В результате было установлено, что средняя дисперсия не превышает  $\pm 7\%$  с доверительной вероятностью  $0,85$ .

Вопрос о форме полосы поглощения корректно рассмотрен в поляронной теории Ландау — Пекара. Применимость фигурирующих в ней приближений адиабатичности и высоких температур при радиоллизе воды и водных растворов, показанная ранее в работах [25, 28], предполагает гауссову форму линии  $e_{\text{гидр}}^-$ .

Анализ, проведенный по результатам, представленным на рис. 43, действительно показал, что в  $10^{-1}\text{ M}$  растворах КОН

инфракрасная ветвь спектра от  $1,1 \cdot 10^4$  до  $1,55 \cdot 10^4$   $\text{см}^{-1}$  представляет собой гауссову линию, тогда как ультрафиолетовая ее часть не является ни гауссовой, ни лорентцовой. В случае более концентрированных растворов гауссова форма наблюдается в интервале  $1,50 \cdot 10^4 - 1,70 \cdot 10^4$   $\text{см}^{-1}$ ; при частотах же  $< 1,50 \cdot 10^4$   $\text{см}^{-1}$  и  $> 1,70 \cdot 10^4$   $\text{см}^{-1}$  форма линии ни гауссова, ни лорентцова. Такие результаты заставляют предполагать, что спектр поглощения гидратированного электрона состоит из ряда перекрывающихся полос, каждая из которых подчиняется, вероятно, закону Гаусса. Метод анализа подобной суперпозиции гауссовых полос был предложен в работе [40] и заключается в следующем. Пусть суммарная кривая описывается уравнением

$$\bar{D} = \sum_{j=1}^{j=n} \alpha_j D_{j \max} \exp \left[ -\frac{(\nu + b_j)^2}{\delta_j^2} \ln 2 \right], \quad (\text{IV.20})$$

где  $\bar{D}$  — средняя оптическая плотность;  $\alpha_j$  — доля  $j$ -го компонента;  $b_j$  — положение максимума  $j$ -ой полосы;  $\delta_j$  — полуширина этой полосы;  $\nu$  — волновое число. Очевидно, что на участках спектра, где преобладает только одна полоса, средняя оптическая плотность

$$\bar{D} = \bar{D}_{j \max} \exp [-(\nu - b_j)^2 \ln 2 / \delta_j^2], \quad (\text{IV.21})$$

что приводит окончательно к

$$d \lg \bar{D} / d\nu = -2 (\nu - b_j) (\lg 2 / \delta_j^2). \quad (\text{IV.22})$$

Переходя далее к конечным приращениям  $\Delta \lg \bar{D}$  и  $\Delta \nu$  после нормировки и в случае преобладания на участке одной полосы в выбранной системе координат  $\lg (D / D_{j \max}) - \nu$  получим прямую линию, точка пересечения которой с осью абсцисс определит положение максимума  $j$ -ой полосы, а тангенс угла наклона — величину  $\delta_j$  (рис. 46). Используя далее найденную величину  $b_j$  и уравнение

$$\lg \bar{D} = \lg D_{j \max} - (\nu - b_j)^2 \lg 2 / \delta_j^2 \quad (\text{IV.23})$$

в координатах  $\lg \bar{D} - (\nu - b_j)^2$  для исследуемого участка, где предполагается только одна полоса, получим прямую линию, угловой коэффициент которой равен уточненной величине  $\delta_j$ , а отрезок, отсекаемый на абсциссе, — величине оптической плотности в максимуме  $j$ -ой полосы.

Работа [32] представила пример подобного анализа абсорбционной полосы  $e_{\text{гидр}}^-$  в децимолярном растворе щелочи, проведенного на основании наших результатов, а также данных, опубликованных в литературе [41]. Из результатов проведенного анализа следует, что инфракрасная ветвь спектра  $e_{\text{гидр}}^-$  представляет собой гауссову полосу с  $b_j = 1,38 \cdot 10^4$   $\text{см}^{-1}$  ( $\lambda = 720$  нм). В ультрафиолетовой же ветви, по-видимому, должна существо-

вать суперпозиция отдельных полос, так как в этой части спектра наблюдается отклонение от линейности. В ходе дальнейшей обработки этих данных в координатах  $\lg \bar{D} - (\nu - b_j)^2$ , во-первых, было подтверждено наличие преобладающей гауссовой полосы в интервале 900—640 нм и, во-вторых, определена полуширина ее, равная  $\delta_j = 3,84 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  ( $2\delta_j \simeq 0,95\lambda\theta$ ) и  $\epsilon_{j \text{ max}}$  этой полосы.

Определив указанным способом все данные индивидуальной гауссовой полосы, а именно  $b_j$ ,  $\delta_j$  и  $\epsilon_{j \text{ max}}$ , оказывается возможным теперь построить ее и путем вычитания этой полосы из суммарного спектра выделить полосу, к ней дополнительную (см. рис. 42). Результаты анализа, проделанного для абсорбционной полосы, наблюдаемой в растворах вплоть до 14,5 М калиевой щелочи, приведены в табл. 7.

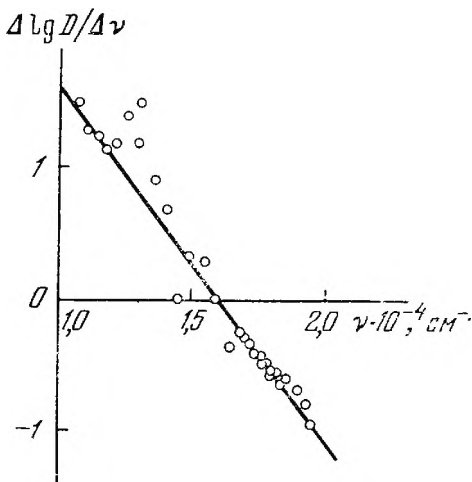


Рис. 46. Определение параметров выделенной гауссовой составляющей в спектре

Таблица 7

Параметры гауссовых составляющих абсорбционного спектра электрона ( $\text{см}^{-1}$ ) в щелочных растворах

КОН, М	$b_1 \cdot 10^{-4}$	$b_2 \cdot 10^{-4}$	КОН, М	$b_1 \cdot 10^{-4}$	$b_2 \cdot 10^{-4}$
$10^{-1}$	1,38		3	1,53	1,22
1	1,46	1,22	14,5	1,56	1,38

В интервале частот  $^5 (1 \div 2) \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  спектр электрона в 1 и 3 М растворах состоит из полос различной интенсивности с максимумами  $b_1$  и  $b_2$ , а в 14,5 М растворе появляется полоса с максимумом при  $1,38 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ .

Полоса  $b_1$ , имеющая наибольшую интенсивность, при увеличении концентрации щелочи сдвигается в ультрафиолетовую область спектра. В то же время интенсивность этой полосы практически не меняется.

Исследование кинетики гибели выделенных полос показало, что положение максимумов полос во времени не меняется. В то

<sup>5</sup> При  $\nu > 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  спектр не анализировался потому, что ошибка измерения оптической плотности здесь  $\sim 16\%$ , что затрудняет точные расчеты.

же время было обнаружено, что исчезновение полосы  $b_2$  подчиняется закону для реакций 1-го порядка с константой скорости  $9,2 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ , тогда как полоса  $b_1$  исчезает по закону для реакций 2-го порядка с константой  $1,5 \cdot 10^5 [\text{e}_{\text{гидр}}^-]$ . Такое различие в кинетике свидетельствует о принадлежности этих двух полос различным частицам.

С целью проверки этого предположения было исследовано влияние изменения температуры облучаемого образца на характеристики и спектры оптического поглощения в концентрированных щелочах. Было установлено, что энергетические параметры двух основных выделенных полос в этих условиях показывают существенно различное поведение. Характеристики первой, наиболее интенсивной из исследованных полос поглощения, при варьировании температуры заметно меняются (табл. 8). Нагревание образца сдвигает максимум полосы поглощения в длинноволновую область с коэффициентом  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ эв/град}$ . Одновременно наблюдается ее уширение, что коррелирует с предположением о трансформации в этих условиях свободных поляронов в состояние  $F$ -центров. В этом случае, согласно теории, полуширина должна с температурой варьировать как  $\sqrt{T}$ . Расчет по данным табл. 8 действительно показал, что величина отношения  $\delta_1/\sqrt{T}$  во всем исследованном интервале температур от  $-10$  до  $+140^\circ\text{C}$  остается величиной практически постоянной и равной  $(2,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} \text{ эв/град}^{1/2}$ .

Экспериментальные данные, таким образом, свидетельствуют, что, несмотря на приближенность применения теории  $F$ -центров к случаю жидкого состояния, физико-математический аппарат ее может быть использован для получения количественных оценок.

Характеристики второй, появляющейся только в концентрированных щелочах, абсорбционной полосы при варьировании

Таблица 8

Влияние температуры на характеристики гауссовых составляющих спектра поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ) в 12,6  $M$  водной КОН

$T, ^\circ\text{K}$	$b_1 \cdot 10^{-4}$	$\delta_1 \cdot 10^{-4}$	$b_2 \cdot 10^{-4}$	$\delta_2 \cdot 10^{-4}$	$T, ^\circ\text{K}$	$b_1 \cdot 10^{-4}$	$\delta_1 \cdot 10^{-4}$	$b_2 \cdot 10^{-4}$	$\delta_2 \cdot 10^{-4}$
263	1,591	0,410	1,380	0,106	351	1,520	0,469	1,393	0,117
273	1,582	0,444	1,386	0,118	361	1,550	0,439	1,350	0,129
289	1,531	0,404	1,415	0,089	373	1,445	0,461	1,370	0,117
298	1,602	0,444	1,436	0,095	383	1,502	0,464	1,300	0,121
308	1,570	0,463	1,410	0,134	393	1,450	0,451	1,320	0,136
317	1,582	0,461	1,330	0,123	403	1,494	0,476	1,312	0,154
328	1,480	0,445	1,428	0,084	413	1,477	0,480	1,370	0,121
337	1,555	0,460	1,420	0,152					

температуры не претерпевают видимых изменений. Максимум ее при всех исследованных температурах находится при  $725 \pm 10$  нм ( $1,37 \cdot 10^4$  см<sup>-1</sup>), а полуширина составляет  $0,3 \pm 0,055$  эв.

Таким образом, данные, накопленные в результате анализа экспериментально детектируемых абсорбционных спектров, свидетельствуют о том, что в случае концентрированных, 1—14,5 М, щелочных растворов КОН, помимо характерной полосы поглощения  $e^-_{\text{гидр}}$ , смещенной в соответствии с предсказаниями теории, может быть выделена новая, до этого в литературе не описанная полоса, принадлежащая частице, по природе отличной от гидратированного электрона. Так как существование и кинетическое поведение ее не могут быть объяснены в свете существующих литературных данных [38], можно предположить, что выделенная полоса абсорбции  $b_2$  (см. табл. 8) должна быть соотнесена с продуктом захвата «сухого» электрона катионом металла. Последний, наиболее вероятно, представляет собой гидратированный, но недиссоциированный атом  $(K^+ \dots e^-)_{\text{гидр}}$ , в пользу чего свидетельствуют следующие факты.

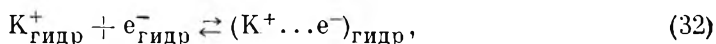
1. Экспериментально наблюдающееся увеличение интенсивности обнаруженной полосы поглощения с ростом концентрации растворенной КОН, указывающее, что существование обнаруженной частицы должно быть каким-то образом связано с ионами металла присутствующей щелочи.

2. Измеренная энергия оптического перехода 1,7 эв практически совпадает с аналогичной величиной, определенной для газообразных атомов калия и составляющей 1,6 эв.

3. Экспериментально установленная независимость положения максимума полосы поглощения  $b_2$  от температуры.

4. Незначительная величина полуширины поглощения соответствующей полосы и близкое совпадение со значением, измеренным для атомов калия в газовой фазе.

Как уже упоминалось выше, первичное распределение электронов по ловушкам является неравновесным. Поэтому непосредственно после действия импульса процессы ассоциации ионов преобладают, что приводит в конце концов к установлению квазиравновесного состояния



время достижения которого при комнатной температуре составляет 35—50 мксек. В согласии с представлениями о локальном состоянии электрона в диэлектриках, смещение равновесия (32) световыми квантами должно привести к образованию дополнительного количества гидратированных электронов. Электрон в процессе подобной ионизации переводится, по-видимому, в состояние «сухого» электрона в воде. Тогда можно оценить энергию необходимых для ионизации оптических квантов в 2,8—3 эв. Первое строгое подтверждение сказанного выше представила работа Гопинатана



и др. [41], в которой использовалась фотохимическая модификация метода смещения равновесия.

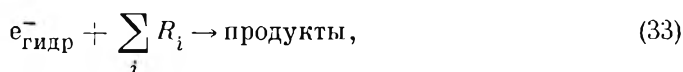
Непрерывное облучение раствора 0,01 *M* щелочи создавало равновесные концентрации  $e_{\text{гидр}}^-$  и  $(\text{Na}^+ \dots e^-)_{\text{гидр}}$ . Подача в этих условиях импульсной фотовспышки при длинах волн порядка 360 нм приводило к резкому увеличению видимой концентрации  $e_{\text{гидр}}^-$ , детектировавшегося при длине волны 720 нм. Существенно, что в этой работе было однозначно показано, что в качестве ловушек второго рода выступают именно катионы металла. Действительно, дополнительная добавка другого соединения натрия,  $\text{NaClO}_4$ , с анионом, химически инертным по отношению к гидратированному электрону, приводило к удвоению наблюдаемого эффекта всплеска концентрации  $e_{\text{гидр}}^-$ , инициированного фотовспышкой. Сходные результаты были получены Уолкером с сотр. [42, 43].

Общность характера описанного явления была продемонстрирована Уолкером с сотр. [44]. Эти исследователи изучали действие импульсной фотовспышки на растворы ионов аномальной валентности ( $\text{Co}^+$ ,  $\text{Ni}^+$ ,  $\text{Zn}^+$  и  $\text{Cd}^+$ ) и установили, что свет с  $\lambda \sim 300$  нм вызывает фотолиз ионов, в результате которого возникает  $e_{\text{гидр}}^-$ . Полученные в этой работе результаты, по-видимому, являются прямым доказательством того, что обнаруженный эффект обусловлен переносом электрона к растворителю (CTTS). На это указывает существование интенсивной локальной полосы поглощения и появление гидратированного электрона.

### КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧАХ

Существование двух типов электронных ловушек придает кинетике гибели индуцированных действием импульса гидратированных электронов специфические особенности, которые еще усугубляются фактом близкого совпадения максимумов полос поглощения взаимодействующих с ловушкой свободного и гидратированного электронов. Об этом свидетельствует различие в кривых зависимости нормированной оптической плотности от времени, снятых при различных длинах волн, но при одинаковой дозе за импульс (рис. 47). Анализ этих кривых методом линейных анаморфоз показывает, что в обоих случаях кинетика гибели во всем временном интервале не описывается простыми законами для реакций 1-го или 2-го порядков.

Это обусловлено в первую очередь тем, что в системе протекают процессы взаимодействия гидратированного электрона со всеми остальными продуктами радиолиза воды



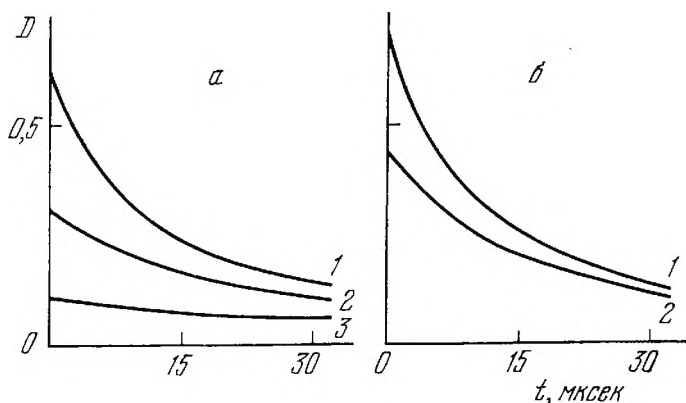


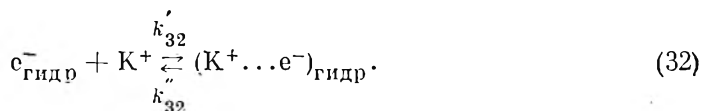
Рис. 47. Кривые спада оптического поглощения

Длина волны, нм: а — 650; б — 720; доза за импульс, усл. ед.: 1—580; 2—340; 3—160

которые формально можно описать некоей реакцией 2-го порядка относительно  $e_{\text{гидр}}^-$  с некоторой эффективной константой

$$2k_{\text{эфф}} = 1,5 \cdot 10^5 \cdot \varepsilon_{e_{\text{гидр}}^-} l \text{ (сек}^{-1}\text{)}.$$

Процесс гибели, однако, усложняется наличием равновесия образования—диссоциации комплекса с химически инертным катионом



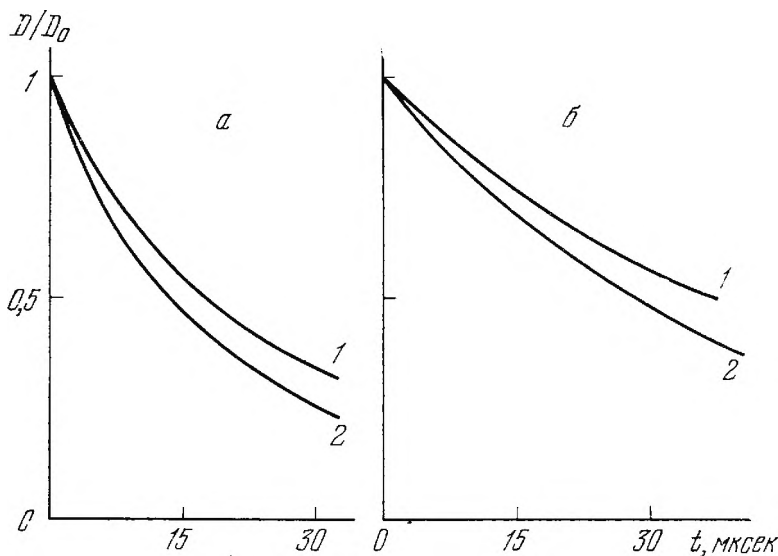
Все указанное приводит к тому, что кинетика гибели  $e_{\text{гидр}}^-$  описывается следующей системой дифференциальных уравнений <sup>6</sup>:

$$\begin{cases} d[e_{\text{гидр}}^-]/dt = -k_{\text{эфф}}[e_{\text{гидр}}^-]^2 - k'_{32}[e_{\text{гидр}}^-][K^+] + k''_{32}[K^+ \dots e^-]_{\text{гидр}}, \\ d[K^+ \dots e^-]_{\text{гидр}}/dt = k'_{32}[e_{\text{гидр}}^-][K^+] - k''_{32}[K^+ \dots e^-]_{\text{гидр}}, \end{cases} \quad (\text{IV.24})$$

начальными условиями для которых является равенство  $[e_{\text{гидр}}^-] = [e_{\text{гидр}}^-]^0$  и  $[K^+ \dots e^-]_{\text{гидр}} = [K^+ \dots e^-]_{\text{гидр}}^0$  в момент конца электронного импульса, т. е. при  $t=0$ .

В результате анализа формы полосы поглощения было установлено, что при длине волны  $\lambda=650$  нм существует абсорбционное поглощение только гидратированного электрона. В соответствии с данными работы [23], коэффициент экстинкции последнего при длине волны 650 нм составляет  $\varepsilon_{650} = 1,64 \cdot 10^4$  л/моль·сек. В импульсном радиоллизе со спектрофотометрической регистрацией непосредственно измеряется не концентрация детектируемой частицы, а оптическая плотность в зависимости от времени (рис. 48).

<sup>6</sup> В уравнении (IV.24) и далее выражение  $[K^+ \dots e^-]_{\text{гидр}}$  обозначает концентрацию короткоживущего комплекса  $(K^+ \dots e^-)_{\text{гидр}}$ .



**Рис. 48.** Зависимость нормированной оптической плотности от времени после импульса

Доза за импульс, эв/см<sup>3</sup>: а —  $3,4 \cdot 10^{17}$ ; б —  $7,5 \cdot 10^{16}$ ; длина волны, нм: 1—700; 2—650

Поэтому система (IV.24) для возможности сопоставления с экспериментальными данными обязательно должна включать еще уравнение, вид которого, как следует из сказанного выше, будет зависеть от длины волны измерения кинетики спада оптической плотности. В частности, при  $\lambda = 650$  нм и длине оптического пути  $l = 2$  см оно примет вид

$$D(t) \simeq 3,30 \cdot 10^4 [e_{\text{гидр}}^-] . \quad (\text{IV.25})$$

Полученная система, как видно, достаточно сложна, однако число неизвестных в ней можно уменьшить, воспользовавшись тем, что соотнесенное комплексу  $(K^+ \dots e^-)_{\text{гидр}}$  оптическое поглощение с  $\lambda_{\text{max}} = 725$  нм гибнет по закону для реакций 1-го порядка с  $k_{\text{набл}} = 9,2 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ . В таком случае можно заменить второе уравнение системы приближенным

$$d[K^+ \dots e^-]_{\text{гидр}}/dt = -k_{\text{набл}} [K^+ \dots e^-]_{\text{гидр}} \quad (\text{IV.26})$$

и, принимая во внимание, что

$$d[e_{\text{гидр}}^-]/dt = -k_{\text{эфф}} [e_{\text{гидр}}^-]^2 - d[K^+ \dots e^-]_{\text{гидр}}/dt, \quad (\text{IV.27})$$

получим систему, удобную для дальнейших расчетов:

$$\begin{aligned} d[e_{\text{гидр}}^-]/dt &= -k_{\text{эфф}} [e_{\text{гидр}}^-]^2 + k_{\text{набл}} [K^+ \dots e^-]_{\text{гидр}}, \\ d[K^+ \dots e^-]_{\text{гидр}}/dt &= -k_{\text{набл}} [K^+ \dots e^-]_{\text{гидр}}, \\ D(t) &= 3,3 \cdot 10^4 [e_{\text{гидр}}^-]. \end{aligned} \quad (\text{IV.28})$$

Единственным неизвестным в ней является начальное условие:  $[K^+...e^-]_{\text{гидр}} = [K^+...e^-]_{\text{гидр}}^0$  при  $t=0$ . Поэтому моделирование системы (IV.28) на аналоговой машине МН-7 и сопоставление расчетных кривых с данными рис. 47, а позволяет вычислить значения концентраций  $[K^+...e^-]_{\text{гидр}}$  при различных дозах за импульс, сведенные в табл. 9.

Т а б л и ц а 9

Начальные концентрации  $e^-_{\text{гидр}}$  и  $[K^+...e^-]_{\text{гидр}}$  при различных значениях дозы за импульс

Доза, усл. ед. *	$[e^-_{\text{гидр}}] \cdot 10^5$ , моль/л	$[K^+...e^-]_{\text{гидр}}^0 \cdot 10^6$ , моль/л
580	2,22	4,2
340	1,34	2,8
160	0,37	1,0

\* Одна условная единица соответствует величине поглощенной дозы  $7,5 \cdot 10^{14}$  эв/см<sup>2</sup>.

Дальнейший расчет абсолютных значений кинетических констант прямой и обратной реакций образования комплекса, помимо значений начальных концентраций комплекса, требует знания величины коэффициента экстинкции его при длине волны 720 нм. Действительно, изображенная на рис. 47, б кинетика гибели симбиоза оптически активных частиц при этой длине волны, где наблюдаемый абсорбционный спектр является суперпозицией полос с максимумами 642 и 725 нм, описывается следующим уравнением:

$$D(t) = \epsilon_{720}^{e^-_{\text{гидр}}} l [e^-_{\text{гидр}}] + \epsilon_{720}^{(K^+...e^-)_{\text{гидр}}} l [K^+...e^-]_{\text{гидр}}. \quad (\text{IV.29})$$

Значение  $\epsilon_{720}^{e^-_{\text{гидр}}}$  было определено в работе [45], и вклад полосы  $e^-_{\text{гидр}}$  в суммарную оптическую плотность, наблюдаемую при 720 нм, может быть вычислен. В то же время доля оптического поглощения, обусловленная существованием комплекса  $(K^+...e^-)_{\text{гидр}}$ , может быть определена из рис. 49, где приведены значения суммарной оптической плотности в конце электронного импульса при длинах волн 650 и 720 нм. Поскольку при определенной дозе за импульс концентрации  $e^-_{\text{гидр}}$  и  $(K^+...e^-)_{\text{гидр}}$  не зависят от длины волны, при которой проводится измерение оптической плотности, результаты этих измерений дают возможность вычислить коэффициент экстинкции частицы  $(K^+...e^-)_{\text{гидр}}$  при  $\lambda = 720$  нм. Все промежуточные и конечные результаты подобного расчета сгруппированы в табл. 10.

Т а б л и ц а 10  
Определение коэффициента экстинкции  $(K^+...e^-)_{\text{гидр}}$

Доза, усл. ед.	$D_{720}^{\Sigma}$	$D_{720}^{e^-}$	$\Delta D$	$[K^+...e^-]_{\text{гидр}}^0 \cdot 10^6,$ моль/л	$\epsilon_{720} \cdot 10^{-4}$
580	0,590	0,500	0,090	4,2	1,06
340	0,345	0,295	0,050	2,8	0,91
160	0,160	0,140	0,020	1,0	1,00

Используя известное из литературы и рассчитанное значение  $\epsilon_{720}$  для  $e^-_{\text{гидр}}$  и  $\epsilon_{720}$  для  $(K^+...e^-)_{\text{гидр}}$ , уравнение (IV.29) преобразуем к виду

$$D(t) = 2,32 \cdot 10^4 [e^-_{\text{гидр}}] + 2,00 \cdot 10^4 [K^+...e^-]_{\text{гидр}}. \quad (\text{IV.30})$$

Это дает возможность рассчитать по экспериментальным данным рис. 49 концентрации  $e^-_{\text{гидр}}$  и  $(K^+...e^-)_{\text{гидр}}$  в конце электронного импульса (т. е. при  $t=0$ ), являющиеся начальными условиями при решении системы

$$\begin{aligned} d[e^-_{\text{гидр}}]/dt &= -k_{\text{эфф}} [e^-_{\text{гидр}}]^2 - k'_{32} [e^-_{\text{гидр}}] [K^+] + k''_{32} [K^+...e^-]_{\text{гидр}}, \\ d[K^+...e^-]_{\text{гидр}}/dt &= k'_{32} [e^-_{\text{гидр}}] [K^+] - k''_{32} [K^+...e^-]_{\text{гидр}}, \\ D(t) &= 2,32 \cdot 10^4 [e^-_{\text{гидр}}] + 2,00 \cdot 10^4 [K^+...e^-]_{\text{гидр}}. \end{aligned} \quad (\text{IV.31})$$

Результаты расчета начальных условий, соответствующих кривым гибели оптически активных частиц, изображенным на рис. 47, б, приведены ниже:

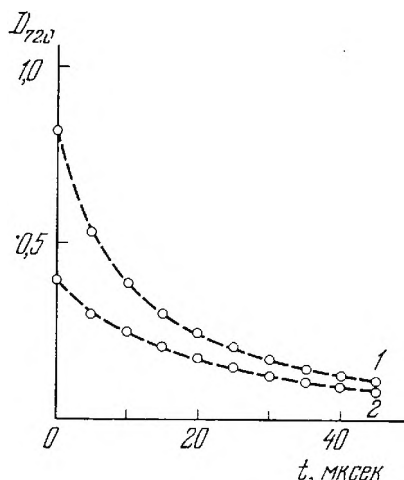
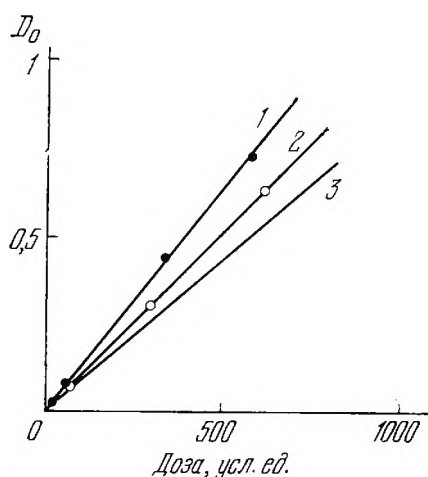
Доза, усл. ед.	$[e^-_{\text{гидр}}]^0 \cdot 10^6,$ моль/л	$[K^+...e^-]_{\text{гидр}}^0 \cdot 10^6,$ моль/л
620	2,30	5,2
293	1,13	2,3

Для нахождения неизвестных констант  $k'_{32}$  и  $k''_{32}$  возьмем производную от  $D(t)$

$$\frac{dD(t)}{dt} = 2,32 \cdot 10^4 \frac{d[e^-_{\text{гидр}}]}{dt} + 2,00 \cdot 10^4 \frac{d[K^+...e^-]_{\text{гидр}}}{dt} \quad (\text{IV.32})$$

и подставим в нее значения производных  $d[e^-_{\text{гидр}}]/dt$  и  $d[K^+...e^-]_{\text{гидр}}/dt$  из первых двух уравнений

$$\begin{aligned} dD(t)/dt &= 2,32 \cdot 10^4 (-k_{\text{эфф}} [e^-_{\text{гидр}}]^2 + k''_{32} [K^+...e^-]_{\text{гидр}} - k'_{32} [e^-_{\text{гидр}}] [K^+]) + \\ &+ 2,00 \cdot 10^4 (k'_{32} [e^-_{\text{гидр}}] [K^+] - k''_{32} [K^+...e^-]_{\text{гидр}}). \end{aligned} \quad (\text{IV.33})$$



**Рис. 49.** Зависимость оптической плотности в конце импульса от дозы

Длина волны, нм: 1—650; 2—720; 3— интенсивность поглощения гидратированного электрона при 720 нм, рассчитанная по уравнению (IV.29) (одна условная единица соответствует  $7,5 \cdot 10^{14}$  эв/см<sup>3</sup>)

**Рис. 50.** Моделирование кинетики гибели оптического поглощения при 720 нм

Пунктир — машинное решение; ○ — экспериментальные точки; доза за импульс, усл. ед.: 1—580; 2—340

Подставляя известное значение  $k_{\text{эфф}}$ , получим окончательно

$$\begin{aligned} dD(t)/dt = 1,14 \cdot 10^{14} [e_{\text{гидр}}^-]^2 - 0,32 \cdot 10^{14} \cdot k_{32}^* [e_{\text{гидр}}^-] + \\ + 0,32 \cdot 10^{14} \cdot k_{32}'' [K^+ \dots e^-]_{\text{гидр}}, \end{aligned} \quad (\text{IV.34})$$

где  $k_{32}^* = k_{32}' [K^+]$ . При  $t=0$  значение производной

$$\begin{aligned} dD(t)/dt|_{t=0} = -1,14 \cdot 10^{14} ([e_{\text{гидр}}^-]^2)^0 - 0,32 \cdot 10^{14} k_{32}^* [e_{\text{гидр}}^-]^0 + \\ + 0,32 \cdot 10^{14} k_{32}'' [K^+ \dots e^-]_{\text{гидр}}^0. \end{aligned} \quad (\text{IV.35})$$

Из данных рис. 47, б можно найти, что значения производной  $dD(t)/dt|_{t=0}$  при дозе 293 и 620 усл. ед. равны соответственно  $0,5 \cdot 10^5$  и  $1,1 \cdot 10^5$ . Тогда, подставляя в уравнение (IV.35) все известные величины, получим систему двух линейных алгебраических уравнений, из которой легко определяются значения неизвестных констант:

$$\begin{aligned} k_{32}'' = k_{(K^+ \dots e^-)_{\text{гидр}}} &= 2,6 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}, \\ k_{32}' = k_{e_{\text{гидр}}^- + K^+} &= 2,4 \cdot 10^5 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}. \end{aligned}$$

Полученное значение  $k_{32}'$  удовлетворительно коррелирует с известным из литературы верхним пределом константы скорости взаимодействия гидратированного электрона с ионом калия, равным  $5 \cdot 10^5 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$  [40].



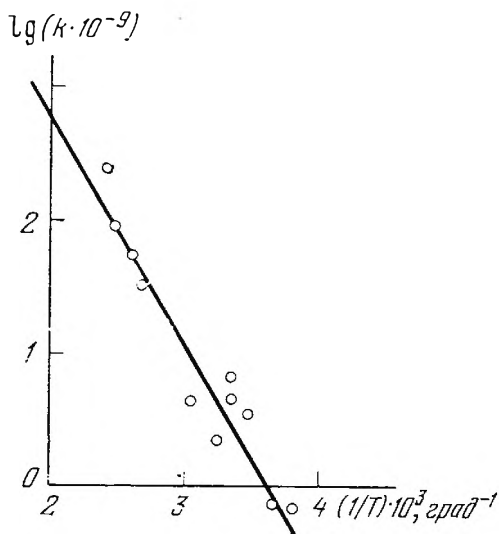


Рис. 51. Влияние температуры на величину константы скорости исчезновения  $e^-_{\text{гидр}}$  при разных температурах в аррениусовских координатах

Существенно, что количество переменных величин и общее число взаимосвязанных уравнений в системе (IV.31) позволяет по найденным величинам коэффициента экстинкции частицы  $(K^+ \dots e^-)_{\text{гидр}}$  и вычисленных констант скоростей промоделировать ее на аналоговой машине и полученное решение сравнить с экспериментом. Результаты этого сравнения представлены на рис. 50, из которого видно хорошее соответствие машинного решения с экспериментальными данными. Это служит убедительным подтверждением правильности предложенной кинетической схемы.

Варьирование температуры облучаемого образца в пределах 263—413° К обнаружило, что константы скорости реакций образования и диссоциации комплекса практически не меняются при повышении температуры. Это хорошо коррелирует с близким совпадением энергетических уровней электрона в атоме калия и в  $F$ -центрах в калиевой щелочи. Примечательно, что во всем исследованном диапазоне температур константа равновесия достигает величины примерно одинаковой и равной  $0,021 \pm 0,01$ . Это является указанием на то, что тепловой эффект процесса равновесия близок к нулю <sup>7</sup> и величина свободной энергии целиком определяется изменением энтропийного фактора

$$\Delta S = \Delta G/T = -R \ln K_{32} = 7,8 \text{ эн. ед.}$$

Обнаруженный эффект оправданно связать с изменением зарядности калия и перестройкой структуры воды под действием кулоновского поля иона. И действительно, полученное значение по знаку и величине удовлетворительно сопоставимо с изменением энтропии растворителя в процессе гидратации катиона калия, вычисленной в работе [45a].

<sup>7</sup> Это коррелирует с представлениями об уровне локализации электрона, развитыми в работе [25].

Константа эффективной реакции гибели  $F$ -центров увеличивается с ростом температуры раствора. Рис. 51 изображает аррениусовскую обработку полученных данных. Рассчитанная из углового коэффициента энергия активации этой реакции составляет  $\sim 8$  ккал/моль или  $0,35$  эв.

Примечательно, что величина предэкспоненциального множителя равна  $1,75 \cdot 10^{16}$ , т. е. значительно выше частоты столкновений, определяющей верхний предел скорости бимолекулярного взаимодействия. В то же время такое большое значение объяснимо, если принять предложенную в работе [8] гипотезу о существовании динамического равновесия электронов с  $F$ -центрами. Тогда оценка по смещению  $E_{\text{max}}$  в концентрированной щелочи с помощью уравнений работы [28] позволяет найти тепловой эффект такого процесса равным  $\sim 0,3$  эв, что удовлетворительно сопоставимо с экспериментом.

### ЛОВУШКИ В ТВЕРДЫХ МАТРИЦАХ

Логическим следствием предположения о влиянии возможного захвата электрона (в свободном или локализованном состоянии) в ловушках на кинетику его гибели является увеличение активационной зависимости наблюдаемого времени жизни детектируемой частицы от температуры. Это происходит потому, что помимо энергии активации диффузии электрону в этих условиях необходима еще энергия для освобождения из ловушки. Эффект этот зависит как от природы ловушек, так и от энергетических возможностей системы. Последние, как известно, определяются величиной максимальной энергии поляризационных фононов, которая, будучи измерена в градусах, носит название температуры Дебая и равна

$$\theta = 2\pi\hbar c_1/ak, \quad (\text{IV.36})$$

где  $\hbar$  и  $k$  — соответственно постоянные Планка и Больцмана;  $a$  — постоянная решетки;  $c_1$  — скорость света в данной среде.

Генерируемые действием излучения центры окраски при комнатной температуре совершенно стабильны, однако легко отжигаются видимым светом. Данные подробного исследования интенсивности и характеристик абсорбционной полосы [41] свидетельствуют, что радиационное образование центров окраски коррелирует с концентрацией и природой присутствующих добавок. Это позволяет предположить определенный параллелизм свойств возникающих частиц и характеристик локальных центров окраски в ионных кристаллах —  $F$ -центров [47].

В случае правильности подобного предположения следовало ожидать существенного уменьшения стабильности оптически активных частиц при повышении температуры облучаемого образца. Поэтому было исследовано влияние нагревания кристалла  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с примесью 0,05 мол.% Сг на кинетику гибели и характер спек-

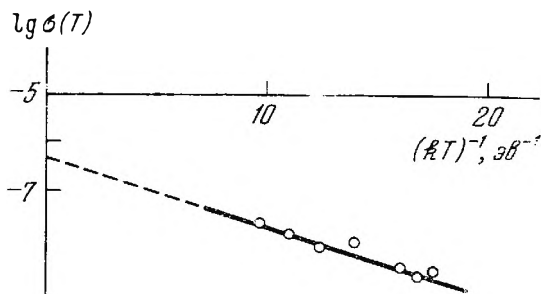


Рис. 52. Проводимость  $\sigma$  ( $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ )  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,05\% \text{ Cr}$  при разных температурах

тров оптического поглощения короткоживущих центров окраски в интервале температур  $\sim 700\text{--}1200^\circ \text{K}$ . Нагревание и термостатирование облучаемого образца осуществляли в массивной инерционной газовой печи из красной меди, экранированной асбестом. Точность термостатирования составляла  $\pm 20^\circ$ .

Воздействие на разогретый образец одиночного электронного импульса приводит к появлению быстроисчезающего оптического поглощения в интервале длин волн  $270\text{--}620 \text{ нм}$ . Как было установлено, повышение температуры облучаемого образца приводит к некоторому изменению формы наблюдаемой абсорбционной полосы. Одновременно существенно уменьшается интенсивность оптической абсорбции. Поскольку коэффициент экстинкции, наиболее вероятно, слабо варьирует с температурой [47], оправдано связать наблюдаемое снижение абсорбционной плотности с изменением концентрации оптически активных частиц, захваченных в ловушках.

И действительно, проведенные электрические измерения обнаружили появление в этих условиях неравновесной электропроводности, спад которой коррелировал с исчезновением полосы оптического поглощения центров окраски во времени после действия импульса. Это является следствием того, что неподвижные центры окраски время от времени термически диссоциируют и освободившиеся в результате носители — электроны (или дырки) некоторое время перемещаются по кристаллу до нового места локализации, рекомбинируя в процессе этого перемещения. В этом случае электропроводность должна подчиняться выражению

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp(-E_d/2kT), \quad (\text{IV.37})$$

где  $E_d$  — энергия тепловой диссоциации центра окраски. Аррениусовская обработка экспериментальных данных представлена на рис. 52, из которого была определена  $E_d = 0,8 \pm 0,08 \text{ эв}$ .

Впервые, по-видимому, Пекар [47] указал, что электрону проводимости энергетически выгодно образовать полярон, который тоже может двигаться в электрическом поле. Подвижность его меньше, чем подвижность свободного электрона в зоне проводи-

мости, она описывается выражением

$$u_p = \frac{a^2 \omega}{2\pi} \frac{e}{kT} \cdot \exp(-E_d/2kT), \quad (\text{IV.38})$$

полученным в [48] для поляронов малого радиуса. Здесь  $e$  — заряд электрона;  $\omega$  — частота оптического фонона, равная для корунда  $\sim 10^4 \text{ сек}^{-1}$ ;  $a$  — постоянная решетки, равная  $\sim 4\text{\AA}$ . Значение  $e/kT$  в исследованном интервале температур имеет порядок  $5 \cdot 10^{-2} \text{ в}^{-1}$ , так что для предэкспоненциального множителя формулы (IV.37) получаем

$$\sigma_0 = ne \frac{a^2 \omega}{2\pi} \frac{e}{kT} \simeq 10^{-6} \text{ о.м}^{-1} \cdot \text{с.м}^{-1},$$

величину, близкую к значению отсекающей на рис. 52. Таким образом, эти результаты свидетельствуют в пользу поляронного механизма движения носителей зарядов.

Изменение соотношения носителей захваченных и в свободном состоянии проявляется в деформации наблюдаемого спектра оптического поглощения. При этом интенсивность поглощения в коротковолновой области снижается с одновременным ростом интенсивности поглощения в длинноволновой области спектра. Такое изменение формы полосы можно объяснить локализацией части неравновесных электронов (или дырок) на возникающих термическим путем энергетических дефектах, концентрация которых при высоких температурах становится сравнимой с концентрацией примесных ионов Cr. Для указанного случая было получено следующее выражение для выхода центров окраски (при  $\lambda = 300 \text{ нм}$ ):

$$G(T) = G_0 / (1 + n_d/n_{Cr}), \quad (\text{IV.39})$$

где  $n_{Cr}$  и  $n_d = N \cdot \exp(-E_a/kT)$  — концентрации примеси Cr и дефектов;  $N$  — концентрация узлов решетки;  $E_a$  — энергия активации образования одного дефекта;  $G_0$  — предельное значение выхода при комнатной температуре. Рис. 53 изображает решение уравнения (IV.39), переписанного в следующем удобном для графической обработки виде:

$$\lg [G_0/G(T) - 1] = \lg (N/n_{Cr}) - E_a/kT. \quad (\text{IV.40})$$

Значение отсекающей на оси ординат (см. рис. 53) дает возможность оценить концентрацию ионов примеси, которая оказалась

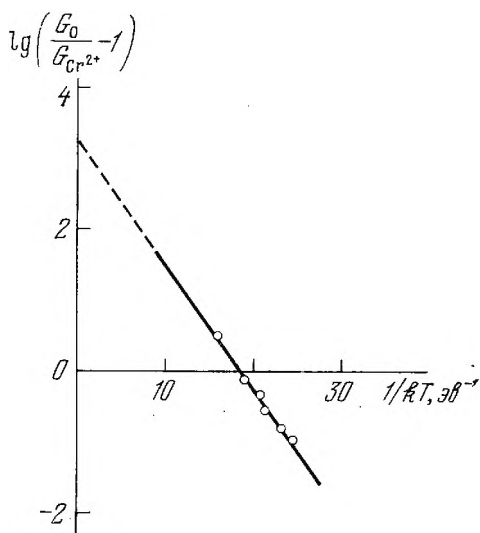
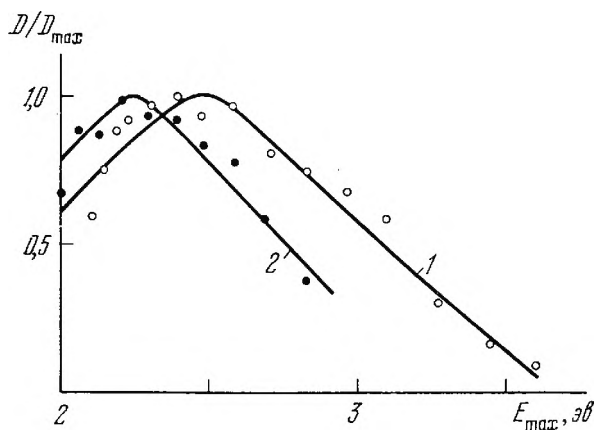


Рис. 53. Влияние температуры на наблюдаемый выход центров окраски при  $\lambda = 300 \text{ нм}$



**Рис. 54.** Полоса оптического поглощения неравновесных носителей в кристаллах  $\text{Al}_2\text{O}_3$

1 — высокотемпературные носители в кристаллах  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,05\% \text{ Cr}$   
 2 — индуцированные носители в чистом  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

близкой к действительной ( $0,03\%$ ), а угловой коэффициент наклона приводит к энергии возникновения термического дефекта, равной  $0,45 \pm 0,05 \text{ эВ}$ .

Таким образом, есть все основания считать, что при высоких температурах спектр короткоживущего поглощения представляет собой суперпозицию двух частично перекрывающихся абсорбционных полос, принадлежащих различным локальным электронным состояниям. Появляющаяся в этих условиях полоса поглощения неравновесных носителей заряда была определена путем масштабного вычитания низкотемпературного спектра неподвижных центров окраски и представлена кривой 1 на рис. 54. Существование ее является веским аргументом в пользу представлений о термической гибели центров окраски, развитых Ландау — Пекаром.

Дальнейшие доказательства образования автолокализованного состояния были получены при исследовании импульсного радиолиза чистого кристалла  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученного горизонтальной зонной плавкой. Проведенные оптические исследования установили возникновение в результате действия электронного импульса короткоживущей ( $\tau_{1/2} \simeq 5 \div 10 \text{ мксек}$ ) люминесценции, время затухания которой увеличивается с понижением температуры образца. Эти факты, а также значительная полуширина полосы люминесценции ( $\sim 0,3 \text{ эВ}$ ) определенно указывают, что люминесценция обусловлена рекомбинационным взаимодействием активированного электрона с положительной дыркой. Процесс люминесценции, по-видимому, включает захват свободных зонных носителей на ловушках — энергетических дефектах структуры — с последующей рекомбинацией образовавшихся локальных центров люминесценции. (На это прямо указывает активационный характер процесса затухания люминесценции.) Ширина запрещенной зоны в кристалле  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет  $\sim 6,5 \text{ эВ}$ , что в сочетании с измеренной энергией люминесценции ( $E = 1,88 \text{ эВ}$ ), приводит к глубине уровня в запрещенной зоне, на котором локализуется электрон (или дырка),  $\sim 4,6 \text{ эВ}$ .

Полоса оптического поглощения такого локального состояния была обнаружена в видимой области спектра. Полуширина ее составляет  $\sim 1$  эв, что характерно для автолокализованных состояний, а максимум находится при  $550 \pm 10$  нм или  $2,25 \pm 0,05$  эв. Значение это близко сопоставимо с величиной энергии оптического перехода ( $\sim 1,80 \pm 0,2$  эв), которую можно оценить на основании определенной выше энергии возникновения термического дефекта ( $E_{\max} \simeq 4E_a$ ). Положение и форма абсорбционной кривой (кривая 2, рис. 54) хорошо согласуется с параметрами полосы поглощения локализованных носителей, наблюдавшейся в высокотемпературном радиолизе, с учетом поправок работы [28].

Интенсивность и время исчезновения наблюдаемой абсорбционной полосы увеличиваются с понижением температуры вплоть до  $\sim 150^\circ$  К. Аррениусовская обработка кинетических данных приводит к значению энергии активации константы скорости гибели локализованных частиц, равному 0,12 эв. Это существенно меньше величины, определенной из данных рис. 52, что подтверждает энергетику влияния ловушек на кинетику гибели локализованных состояний. Увеличение энергии оптического перехода в присутствии ловушек коррелирует с данными кинетических измерений. Близкое согласие определенных перекрестным способом величин служит веским аргументом в пользу правильности рассмотренной в настоящей главе концепции о влиянии инертных ловушек на кинетику гибели свободных локализованных электронов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Boag, E. J. Hart. J. Amer. Chem. Soc., **84**, 4090 (1962); Nature, **197**, 45 (1963).
2. M. S. Matheson, L. Dorfman. J. Chem. Phys., **32**, 1870 (1960).
3. K. Krauss. J. Amer. Chem. Soc., **30**, 1197 (1908).
4. J. L. Dye, Mei Tak Lok, F. J. Tehan, R. B. Coolen, N. Papadakis, J. M. Ceraso, M. De Bacher. Ber. Bunsen Ges., **75**, 659 (1971).
5. J. Frank. Цит. по: Р. Ливингстон. Сб. «Радиобиология». М., ИЛ., 1955, стр. 70.
6. J. Frank, R. L. Platzman. Z. Phys., **133**, 411 (1954).
7. R. L. Platzman. Basic Mechanism in Radiobiology. US Nat. Acad. Sci. Publ., 1953, p. 53.
8. В. Н. Шубин, С. А. Кабакчи, Л. П. Беручашвили, П. И. Долин. Международный ж. радиац. физ. и хим., **2**, 1 (1970).
9. E. J. Hart. Health Phys., **12**, 641 (1966).
10. M. S. Matheson, J. Rabani. J. Phys. Chem., **69**, 1324 (1965).
11. E. J. Hart, S. Gordon, E. M. Fielden. J. Phys. Chem., **70**, 156 (1966).
12. J. Weiss. Nature, **153**, 748 (1944).
13. Л. М. Батунер, М. Е. Познер. Математические методы в химической кинетике. Л., Госхимиздат, 1960.
14. D. Schulte-Fröhlinde, K. Eiben. Naturforsch., **17a**, 445 (1962).
15. Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, В. И. Спицын. ДАН СССР, **149**, 163 (1963).
16. Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, П. Я. Глазунов, В. И. Спицын. Изв. АН СССР, серия хим., 1964, 1755.



17. *P. N. Moorphy, J. J. Weiss. Philos. Mag., 10, 659 (1964).*
18. *V. N. Shubin, V. A. Zhigunov, V. I. Zolotarevsky, P. I. Dolin. Nature, 212, 1002 (1966).*
19. *V. N. Shubin, S. A. Kabakchi, T. E. Pernikova, Yu. I. Sharanin, P. I. Dolin. Proc. III Tihany Sympos. on Radiat. Chem. Budapest, Publ. House of Hung. Acad. of Sciences, 1973, p. 1151.*
20. *С. М. Рывкин. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М., Физматгиз, 1963.*
21. *А. Ф. Иоффе. ФТТ, 1, 157 (1959).*
22. *Э. А. Мелвин-Хьюз. Физическая химия. М., ИЛ, 1962.*
23. *M. Anbar, E. S. Hart. J. Phys. Chem., 69, 1244 (1965).*
24. *Р. Робинсон, Р. Стокс. Растворы электролитов. М., ИЛ, 1963.*
25. *В. Н. Шубин, С. А. Кабакчи. Теория и методы радиационной химии воды. М., «Наука», 1969.*
26. *J. Jortner. Radiat. Res., Suppl., 4, 24 (1964).*
27. *R. R. Hentz, D. W. Brazier. J. Chem. Phys., 54, 2777 (1971).*
28. *V. M. Biakov, Yu. I. Sharanin, V. N. Shubin. Ber. Bunsen Ges., 75, 678 (1971).*
29. *А. И. Губанов, Н. И. Кривко, Н. М. Рейнов. ЖЭТФ, 38, 341 (1960).*
30. *T. E. Pernikova, S. A. Kabakchi, V. N. Shubin, P. I. Dolin. Radiat. Effects, 5, 133 (1970).*
31. *А. К. Пикаев, А. М. Бродский. Химия высоких энергий, 6, 224 (1972).*
32. *Metall-Ammonia Solutions. Eds G. Lepoutre, M. I. Sienko. New York, Benjamin Press, 1964.*
33. *R. R. Dewald. Ber. Bunsen Ges., 75, 686 (1971).*
34. *H. Clarum, S. H. Marshal. J. Chem. Phys., 52, 555 (1970).*
35. *V. N. Shubin, Yu. I. Sharanin, T. E. Pernikova, G. A. Vinogradov. J. Phys. Chem., 76, 3776 (1972).*
36. *З. А. Ротенберг, В. И. Лакомов, А. М. Бродский, Ю. В. Плесков. Электрохимия, 6, 1387 (1970).*
37. *Я. М. Золотовицкий, Л. И. Коршунов, В. А. Бендерский. Тезисы докладов Всесоюзной конференции по электрохимии. Тбилиси, «Мецниереба», 1969, стр. 281.*
38. *С. А. Кабакчи. Химия высоких энергий, 5, 180 (1971).*
39. *С. А. Кабакчи, В. Н. Шубин. Международн. ж. радиац. физ. и хим., 4, 1 (1972).*
40. *Т. Л. Малькова, К. Б. Яцимирский. Сб. «Спектральные методы в химии комплексных соединений». Под ред. В. М. Вдовенко, М.—Л., «Химия», 1964, стр. 102.*
41. *G. Gopinatan, E. J. Hart, K. H. Schmidt. J. Phys. Chem., 74, 4169 (1970).*
42. *N. Basco, G. A. Kenney, D. C. Walker. Chem. Commun., 1969, 917.*
43. *N. Basco, G. A. Kenney-Wallace, S. K. Vidyarthi, D. C. Walker. Canad. J. Chem., 50, 2059 (1972).*
44. *N. Basco, S. K. Vidyarthi, D. Walker. Canad. J. Chem., 52, 343 (1974).*
45. *J. M. Baxendale et al. Nature, 201, 468 (1964).*
- 45а. *Г. А. Крестов. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., «Химия», 1973, стр. 191.*
46. *Ф. К. Волинец, Е. А. Сидорова. Ж. прикл. спектроскопии, 14, 87 (1971).*
47. *С. И. Пекар. Исследования по электронной теории кристаллов. М.—Л., ГИТТЛ, 1951.*
48. *Г. А. Виноградов, В. Н. Шубин, Т. М. Левшина. Химия высоких энергий, 7, 595 (1973).*
49. *Г. А. Виноградов, В. Н. Шубин. Химия высоких энергий, 8, № 6 (1974).*

## ГЛАВА V

# КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

### ХАРАКТЕР РЕАКЦИЙ С АКЦЕПТОРАМИ

Реакционная способность гидратированного электрона благодаря усилиям многих ученых изучена довольно подробно.

Исследования методом импульсного радиолиза с последующей оптической или электрохимической регистрацией образующихся короткоживущих частиц позволили определить прямым методом абсолютные величины констант скорости реакций  $e_{\text{гидр}}^-$  более чем с 700 веществами. В большинстве случаев эти константы рассчитывались по скорости исчезновения оптического поглощения или по скорости спада электропроводности  $e_{\text{гидр}}^-$  в присутствии того или иного соединения.

Величины констант скорости реакции  $e_{\text{гидр}}^-$  колеблются в пределах от 10 до  $10^{10}$  л/моль·сек, причем для большинства исследованных веществ они составляют  $10^8 - 10^{10}$  л/моль·сек. Хотя многие быстрые реакции  $e_{\text{гидр}}^-$  лимитируются диффузией, некоторые акцепторы ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  и др.) характеризуются скоростями, по-видимому, в 2—3 раза превышающими значения, характерные для диффузионно-контролируемых процессов [1]. Зарядность акцептора, вероятно, оказывает влияние на величину наблюдаемой константы. Главным здесь является эффект электростатического взаимодействия реагирующих ионов, уже затрагивавшийся во «Введении». Другой причиной может явиться влияние ионной силы на наблюдаемую константу взаимодействия между заряженными частицами [2].

Хотя, как установлено,  $e_{\text{гидр}}^-$  способен вызывать самые разнообразные конечные видоизменения, для всех них объединяющим является процесс перехода электрона из состояния, удерживаемого только лишь поляризационным взаимодействием, в валентное состояние.

Поскольку локализованный электрон расположен в запрещенной зоне ненамного ниже дна зоны проводимости диэлектрика, состояние его по шкале энергий находится довольно высоко по отношению к связанному состоянию в акцепторе. Это означает, что локализованный электрон должен быть и, согласно получен-

ным данным, в самом деле является мощным восстановителем. В ряде работ (см., например, [1—3]) было найдено, что  $e_{\text{гидр}}^-$  при реакциях с некоторыми катионами металлов ( $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^{1+}$ ) дает ионы аномальной валентности и даже нейтральные атомы металлов  $\text{Me}^0$ . Аналогичные превращения в кислой среде заканчиваются восстановлением протона до атома H



причем трансформация эта имеет место и в случае реакций со слабыми кислотами, такими, как  $\text{H}_2\text{O}$ , спирты и т. п. Подобные взаимодействия относятся к группе реакций простого восстановления [4] и протекают, вероятно, по механизму переноса электрона



с параллельной поляризационной перегруппировкой молекул растворителя.

Вторая группа включает реакции простого присоединения  $e_{\text{гидр}}^-$  к нейтральным молекулам



Подобные взаимодействия, по-видимому, не требуют существенной перегруппировки имеющейся поляризации и должны легко происходить при условии достаточного перекрывания волновых функций сталкивающихся частиц. Это подтверждается данными табл. 11 (см. обзор [5]), из которой видно, что константы скорости реакции  $e_{\text{гидр}}^-$  с электронейтральными молекулами мало зависят от природы растворителя, образующего сольватную оболочку.

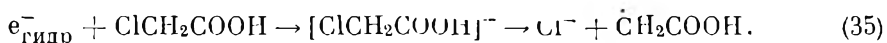
Т а б л и ц а 11

Константы скоростей реакций  $e_{\text{гидр}}^-$  с электронейтральными молекулами

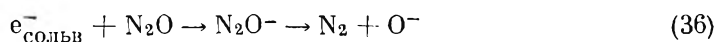
Акцептор	$k \cdot 10^{-9}$ , л/моль·сек			Акцептор	$k \cdot 10^{-9}$ , л/моль·сек		
	вода	метанол	этанол		вода	метанол	этанол
$\text{O}_2$	20	19	19	Нафталин	5,4	2,7	4,3
$\text{CH}_3\text{CHO}$	5,4		4	Дифенил		1,3	4,3
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	5,9	2—3					

Не всегда, однако, процесс присоединения заканчивается столь безболезненно для вновь возникающего соединения. В целом ряде случаев энергетически более выгодным оказывается процесс диссоциативного присоединения, в результате которого происходит отщепление некоторого стабильного образования с одно-

временным возникновением частицы радикального типа:



Существование промежуточного образования в такого типа процессах установлено экспериментально, и в некоторых случаях даже удается измерить время его жизни. Так, например, для взаимодействия сольватированного электрона с закисью азота



экспериментально определенные величины в случае воды и циклогексана составляют  $\tau_{1/2} \simeq 10^{-7}$  сек [6] и  $\tau_{1/2} \geq 20$  мксек [7] соответственно. Поэтому можно предположить, что сечение процесса взаимодействия  $e_{\text{сольв}}^-$  с веществами будет определяться произведением сечения прилипания электрона к акцептору на вероятность последующего перехода его из состояния возбуждения в связанное с одновременной потерей разностной энергии обоих состояний.

### ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

При исследовании реакций первичной частицы с акцепторами основные представления о механизме протекающих процессов базируются на данных, полученных в условиях непрерывного облучения. Между тем кинетика процессов, протекающих в условиях импульсного радиолиза, когда не применимо приближение стационарных концентраций, имеет, по-видимому, свои специфические особенности.

Одна из такого рода особенностей впервые была обнаружена при изучении зависимости наблюдаемой константы скорости исчезновения  $e_{\text{гидр}}^-$  от концентрации присутствующего акцептора. Подобные исследования необходимы потому, что при действии электронного импульса в облучаемом образце возникают сразу несколько частиц различной природы, могущих между собой взаимодействовать. В таком случае может оказаться, что в растворе протекает не одна реакция с акцептором, а сразу несколько реакций, в которых принимает участие  $e_{\text{гидр}}^-$ .

При введении акцептора в достаточно высокой концентрации может оказаться, что большинство или даже все мешающие реакции подавлены и  $e_{\text{гидр}}^-$  исчезает только при взаимодействии с акцептором. Тогда эффективная константа будет равна истинной константе скорости взаимодействия первичной частицы с акцептором. Однако априори весьма трудно подобрать такую концентрацию акцептора, когда все остальные реакции подавлены. Поэтому необходимо исследовать зависимость эффективной константы скорости от концентрации акцептора в широком ее интервале.

Использованные концентрации акцептора в 10 или более раз превышали концентрацию образующихся в результате действия импульса первичных частиц, так что наблюдаемая константа скорости по своему смыслу должна была представлять константу скорости псевдомономолекулярного процесса. Действительно, было обнаружено, что исчезновение гидратированного электрона в интервале концентраций акцептора  $5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$  М подчиняется закону для скорости реакций 1-го порядка. Определенные из экспериментальных фотоосциллограмм величины наблюдаемой константы скорости приведены в табл. 12.

Таблица 12

Концентрационная зависимость наблюдаемой константы в щелочных (рН 12) растворах нитрата натрия, насыщенных водородом

$[\text{NaNO}_3], \text{ М}$	$k_{\text{набл}} \cdot 10^{-6}, \text{ сек}^{-1}$	$k_{\text{II}} \cdot 10^{-10}, \text{ л./моль} \cdot \text{сек}$	$[\text{NaNO}_3], \text{ М}$	$k_{\text{набл}} \cdot 10^{-6}, \text{ сек}^{-1}$	$k_{\text{II}} \cdot 10^{-10}, \text{ л./моль} \cdot \text{сек}$
$5 \cdot 10^{-5}$	0,65	1,3	$5 \cdot 10^{-4}$	1,50	0,30
$1 \cdot 10^{-4}$	0,87	0,87	$1 \cdot 10^{-3}$	2,15	0,22

Как видно, величина наблюдаемой константы скорости не показывает свойственной псевдомономолекулярному процессу прямой пропорциональности концентрации акцептора. Вследствие этого расчетная величина бимолекулярной константы является не случайно варьирующейся в некоторых пределах, а величиной, монотонно меняющейся с изменением концентрации акцептора.

Как уже говорилось выше, это может быть обусловлено тем, что на процесс взаимодействия  $e_{\text{гидр}}^-$  с акцептором накладываются неучтенные реакции образующихся в результате действия импульса частиц различной природы между собой. Эффективность протекания такого рода реакций должна зависеть от начальной концентрации возникающих частиц, в связи с чем было исследовано влияние дозы в импульсе<sup>1</sup> на величину наблюдаемой константы скорости.

Экспериментальные результаты, полученные в растворах трех веществ, представлены в табл. 13. Как видно, наблюдаемая константа скорости не изменяется при варьировании величины дозы в импульсе в 10—20 раз, что указывает на пренебрежимо малую роль процессов рекомбинации в указанных условиях.

В свете этих результатов более корректно выглядела гипотеза [8] о том, что на процесс взаимодействия первичной частицы с ак-

<sup>1</sup> Поскольку начальная концентрация частицы X пропорциональна дозе за импульс:  $c_X = (G I \tau_{\text{имп}}) / N$ , где  $G$  — выход частицы;  $I$  — мощность дозы, эв/л·сек и  $\tau_{\text{имп}}$  — длительность импульса, сек.

Таблица 13

Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции с акцептором от дозы в импульсе

Матрица	Акцептор	$c_{Ac} \cdot 10^3, M$	$k_{набл} \cdot 10^{-5} (сек^{-1})$ при дозе, рад/имп				
			3000	1500	750	300	150
$10^{-2} M$ КОН, He	$O_2$	1,4	3,5		3,1		3,6
		4,2	4,2	4,1	4,4	4,2	4,0
		14,0	6,3	6,2	7,1	6,8	6,6
Вода ( $HClO_4$ pH6), He	$Cu^{2+}$	1,5	6,5	7,2		7,0	
		3,0	7,5	7,0		7,3	
		6,0	9,3	9,6		8,9	
		15,0	12,1	11,5		13,2	
$10^{-2} M$ КОН, $H_2$	$NO_3^-$	5,0	4,6	4,6		4,4	4,3
		10,0	7,8	7,6		7,9	8,0

цептором накладывается мономолекулярная реакция исчезновения  $e_{гидр}^-$ . Константу скорости последней можно определить экстраполяцией  $k_{набл}$  к нулевой концентрации акцептора. И действительно, в экспериментах, где величина дозы за импульс не варьировалась и составляла  $\sim 3000$  рад, наблюдалось близкое совпадение определенной таким способом величины с константой скорости исчезновения первичной частицы в матрице, найденной в специально проводившихся параллельных слепых опытах. Однако величина бимолекулярной константы скорости взаимодействия  $e_{гидр}^-$  с акцептором оказалась при этом существенно (в  $\sim 3-10$  раз) ниже определенной в условиях меньших доз в импульсе и более низких концентраций акцептора<sup>2</sup>.

Ситуация еще более осложнялась тем, что, как мы уже видели выше на примере радиолитических растворов щелочи, наблюдаемая константа скорости исчезновения  $e_{гидр}^-$  в матрице уменьшается при снижении величины дозы в импульсе. При этом кинетика гибели по-прежнему подчиняется закону для реакций 1-го порядка. Качественно эти данные объяснимы, поскольку принятие радикальной модели и предположение об исчезновении  $e_{гидр}^-$  в чистой матрице вследствие реакций с радикалами ОН, перекисью водорода и ионами  $H^+$  с необходимостью требует зависимости времени релаксации от начальной концентрации частиц.

<sup>2</sup> Обычно при измерении констант концентрация акцептора не варьировалась, а при варьировании концентрации в ряде случаев вычисленная бимолекулярная константа скорости полярона с акцептором также зависела от концентрации. Подробнее об этом см. [9].



Однако при количественной интерпретации возникли, казалось бы, совершенно непреодолимые затруднения, ибо радикальная модель требует прямой пропорциональности наблюдаемой константы дозе в импульсе<sup>3</sup>, тогда как экспериментально наблюдается более сложная зависимость [см. ниже уравнение (V.7)]. Отклонения от предсказаний теории некоторые зарубежные ученые стали связывать с возможным протеканием реакций первичных частиц с примесями, особенно при низких дозах за импульс [9]. Результатом этого явился отказ от количественной трактовки наблюдаемых закономерностей гибели первичной частицы в чистой матрице.

Таким образом, существуют определенные трудности при количественной интерпретации данных по кинетике гибели первичной оптически активной частицы в растворах акцепторов в условиях широкого варьирования концентраций реагирующих веществ.

С одной стороны, имеются основания считать, что взаимодействие гидратированного электрона с акцептором протекает по реакции псевдопервого порядка, поскольку: 1) выполняется условие, при котором концентрация акцептора много больше концентрации  $e_{\text{гидр}}^-$ ; 2) процесс релаксации протекает в соответствии с законом для скорости реакции 1-го порядка и 3) кинетика гибели не зависит от концентрации  $e_{\text{гидр}}^-$ .

С другой стороны, определенная на основании экспериментальных данных величина  $k_{\text{набл}}$ , которая по своему смыслу должна являться константой скорости реакции псевдопервого порядка, не показывает требуемой пропорциональности концентрации акцептора. Это приводит к значительным расхождениям в расчетных величинах бимолекулярной константы скорости при использовании данных, полученных в различном диапазоне концентраций.

Попытка внесения соответствующих поправок путем учета распада гидратированного электрона в матрице также не приводит к определенности. Это в первую очередь связано с тем, что процесс гибели первичных частиц в матрице, как уже отмечалось выше, не подчиняется количественным кинетическим предсказаниям радикальной модели.

Другим немаловажным обстоятельством является то, что линейная экстраполяция величины наблюдаемой константы скорости к нулевой концентрации акцептора в ряде случаев является весьма грубым приближением и, по-видимому, не всегда оправданна. Действительно, подобная экстраполяция предполагает гибель первичных частиц только по линейному закону, т. е.

<sup>3</sup> Действительно, согласно законам кинетики, период полураспада для случая бимолекулярной реакции определяется как  $\tau = 1/k_{\text{II}}c_0$  и, следовательно,  $k_{\text{набл}} = k_{\text{II}}c_0$ , т. е. пропорциональна концентрации частиц или дозе за импульс.

по закону для реакций истинно или псевдомономолекулярных. Выше, однако, уже говорилось, что в чистой матрице, а также на бесконечно малом от нее удалении <sup>4</sup> гибель  $e_{\text{гидр}}^-$  в основном должна происходить по квадратичному закону, т. е. в результате взаимодействия первичных частиц различной природы между собой (см. также [9]). Таким образом, поскольку при движении вдоль оси концентраций (процесс экстраполяции к  $[Ac]=0$ ) закон исчезновения частиц изменяется на квадратичный, очевидно, что линейная экстраполяция некорректна.

Не исключено, что причины указанных разногласий и затруднений кроются в самом нашем подходе к истолкованию механизма релаксационных процессов, основанном на данных, полученных в условиях непрерывного облучения. В предыдущем разделе уже рассматривался вопрос о возможной роли явлений прилипания в определении кинетики гибели  $e_{\text{гидр}}^-$  при импульсном радиоллизе растворов щелочи. Рассмотренная система, несомненно, являлась простейшей, поскольку можно не учитывать взаимодействия захваченной частицы с химически инертным катионом щелочного металла. В общем случае, однако, такую возможность игнорировать нельзя, что приводит к модели химической реакции, разбираемой ниже.

### ЛОВУШКИ В РАСТВОРАХ АКЦЕПТОРОВ

Хотя локализованный электрон способен вызывать разные превращения растворенных веществ — акцепторов, для всех них объединяющим является переход электрона из состояния первоначально свободного, связанного только лишь поляризационным взаимодействием, в валентное состояние. Однако вследствие накладываемых процессом локализации конфигурационных (пространственных) ограничений процесс переноса требует достаточного перекрытия волновых функций обеих состояний и реализуется обычно в условиях тесного контакта первичных реагирующих частиц. Последнее возможно только в результате статистических соударений, так что скорость взаимодействия будет зависеть от частоты столкновений реагирующих частиц и скорости диффузии последних друг к другу.

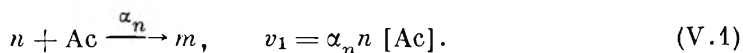
Существование у молекул (или ионов) акцептора определенного сродства к электрону будет приводить к существованию в течение некоторого времени  $e_{\text{гидр}}^-$  как целого вблизи такой примесной частицы [10]. Результат столкновения, таким образом, выразится в своеобразном «прилипании»  $e_{\text{гидр}}^-$  к акцептору и образовании некоторого эквивалента возбужденного состояния, как это уже разбиралось выше на примере щелочных растворов [11].

Поскольку, однако, энергия «прилипания», по-видимому, невелика, указанный эквивалент возбужденного образования может

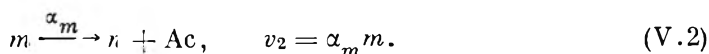
<sup>4</sup> Т. е. при крайне малых концентрациях акцептора.

диссоциировать за счет энергии тепловых колебаний молекул среды. Это произойдет в том случае, если он не успеет до момента диссоциации избавиться от избытка энергии, определяемого разностью энергетических уровней возбужденного и основного состояний. Представляется поэтому оправданным считать, что сечение процесса взаимодействия будет определяться произведением сечения прилипания электрона к акцептору на вероятность последующего перехода его из состояния возбуждения в связанное с одновременной потерей разностной энергии двух состояний.

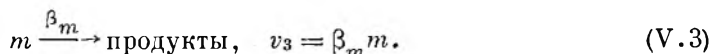
В таком случае для квазичастиц, таких, как  $e_{\text{гидр}}^-$  или экситон, растворенные в изоморфной среде акцепторы являются в первую очередь ловушками, в которых эти частицы могут быть захвачены как таковые, т. е. без изменения их природы (без протекания реакции). Сходная картина постулируется в обычной кинетике [11а]. Этот процесс со скоростью  $v_1$  запишем следующим образом:



Захваченная частица, как уже предполагалось выше, может переходить в свободное состояние в процессе, идущем со скоростью  $v_2$ :



Кроме того, имеется вероятность химического взаимодействия захваченной частицы с акцептором с образованием продуктов, протекающего со скоростью  $v_3$ :



Уравнение, описывающее процесс релаксации в рассматриваемой однорадикальной модели, легко может быть решено в предположении о существовании равновесия между свободными и захваченными в ловушках частицами, т. е. при

$$v_1 \simeq v_2 \quad \text{или} \quad m/n \simeq \alpha_n [\text{Ac}] / \alpha_m = \alpha [\text{Ac}], \quad (\text{V.4})$$

причем окончательное выражение для константы скорости будет иметь вид:

$$k_{\text{набл}} = \beta_m \alpha [\text{Ac}] / (1 + \alpha [\text{Ac}]). \quad (\text{V.5})$$

Действительно, пренебрегая для простоты собственным распадом в свободном состоянии, можем написать для свободных частиц

$$dn/dt = -\alpha_n [\text{Ac}] n + \alpha_m m. \quad (\text{V.6})$$

Для частиц, захваченных в ловушках, будет справедливо

$$dm/dt = \alpha_n [\text{Ac}] n - \alpha_m m - \beta_m m. \quad (\text{V.7})$$

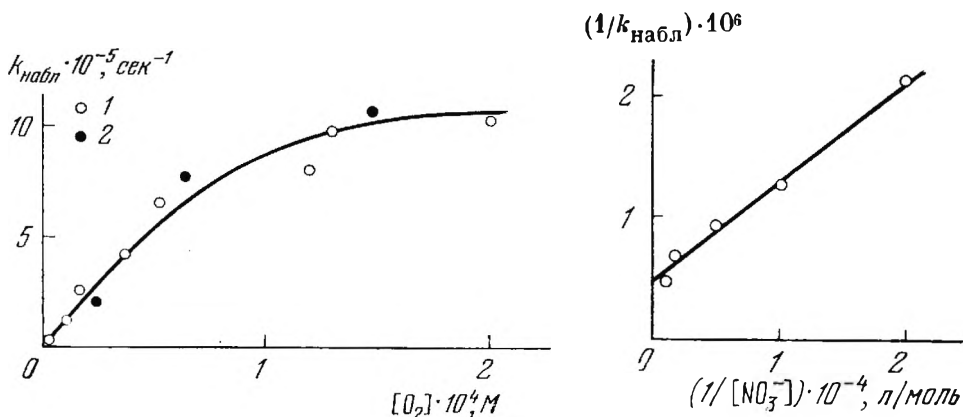


Рис. 55. Наблюдаемая константа скорости гибели  $e_{\text{гидр}}^-$  в щелочных растворах кислорода!

1 — по данным работы [11]; 2 — [45]

Рис. 56. Определение параметров процесса взаимодействия  $e_{\text{гидр}}^-$  с нитрат-ионом

Сложив (V.6) и (V.7) и подставив  $m$  из (V.5), получим

$$d(n + m)/dt = dn_{\text{общ}}/dt = -\beta_m m = -\beta_m \alpha [\text{Ac}] n. \quad (\text{V.8})$$

Одновременно, используя (V.5), можно найти соотношение между числом частиц в свободном состоянии и полным числом короткоживущих частиц в системе —  $n_{\text{общ}}$ :

$$n_{\text{общ}} = n + m \simeq n + \alpha [\text{Ac}] n; \quad n = n_{\text{общ}} / (1 + \alpha [\text{Ac}]). \quad (\text{V.9})$$

Подставляя (V.9) в (V.8) и интегрируя, получаем следующее выражение для зависимости полной концентрации частиц от времени:

$$n_{\text{общ}} = n_{\text{общ}}^0 \cdot \exp[-\alpha \beta_m [\text{Ac}] t / (1 + \alpha [\text{Ac}])], \quad (\text{V.10})$$

откуда непосредственно вытекает уравнение (V.5).

Таким образом, в рассматриваемом случае величина наблюдаемой константы скорости должна зависеть от концентрации присутствующего акцептора. При малых концентрациях акцептора, когда вторым слагаемым в знаменателе можно пренебречь, величина  $k_{\text{набл}}$  прямо пропорциональна концентрации:

$$k_{\text{набл}} \simeq \beta_m \alpha [\text{Ac}], \quad (\text{V.11})$$

а при больших концентрациях, когда, напротив, можно пренебречь единицей, наблюдаемая константа вообще перестает зависеть от концентрации растворенного вещества:

$$k_{\text{набл}} \simeq \beta_m. \quad (\text{V.12})$$

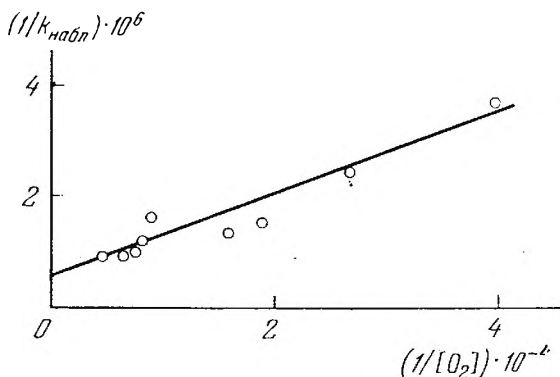


Рис. 57. Графическое решение уравнения (V.13) (по данным авторов)

На рис. 55 представлена подобная зависимость для случая растворов кислорода в насыщенной водородом щелочной воде (рН 12÷13). Кривая рассчитана теоретически для значений  $\alpha = 1,4 \cdot 10^4$  л/моль и  $\beta_m = 1,5 \cdot 10^6$  сек<sup>-1</sup> ( $\alpha\beta_m = 2,10 \cdot 10^{10}$  л/моль · сек); точки представляют результаты экспериментальных определений.

Уравнение (V.5) может быть переписано в следующем виде:

$$1/k_{\text{набл}} = 1/\beta_m + 1/\alpha\beta_m [\text{Ac}]. \quad (\text{V.13})$$

Это последнее представляет собой уравнение прямой в координатах  $1/k_{\text{набл}} - 1/[\text{Ac}]$ . На рис. 56 и 57 представлено графическое решение выражения (V.13) по данным табл. 12 и рис. 55 о величинах наблюдаемой константы скорости в щелочных насыщенных водородом растворах нитрата натрия и кислорода различной концентрации. Отрезок на оси ординат равен  $1/\beta_m$ , откуда находим  $(\beta_m)_{\text{NO}_3^-} = 2 \cdot 10^5$  сек<sup>-1</sup>. Зная  $\beta_m$  и угловой коэффициент прямой, вычисляем  $\alpha_{\text{NO}_3^-} = 6 \cdot 10^4$  л/моль и  $\alpha\beta_m = 1,2 \cdot 10^{10}$  л/моль · сек.

Таким образом, в обоих рассмотренных случаях значения  $\alpha\beta_m$  близко совпадают с абсолютными величинами констант скоростей, определенными другими исследователями [9] в условиях, когда справедливо приближение (V.11).

Рассмотренный простейший случай легко может быть обобщен для любой реальной системы, содержащей  $k$  типов ловушек  $M$ . Система, содержащая  $k$  уравнений, запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} dn/dt &= -\beta_n n - \alpha_n^1 n M_1 + \alpha_m^1 m_1 - \dots - \alpha_n^k n M_k + \alpha_m^k m_k, \\ dm_{ik}/dt &= \alpha_n^{ik} n M_{ik} - \alpha_m^{ik} m_{ik} - \beta_m^{ik} m_{ik} \\ d(n + m_1 + \dots + m_k)/dt &= dn_{\text{общ}}/dt = -\beta_n n - \beta_m^1 m_1 - \dots - \beta_m^k m_k. \end{aligned} \quad (\text{V.14})$$

Если для всех ловушек выполняется условие равновесия

$$m_{ik}/n \simeq \alpha_n^{ik} M_{ik} / \alpha_m^{ik} \alpha_m^{ik} M_{ik}, \quad (\text{V.15})$$

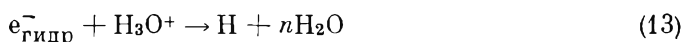
то окончательно получаем для величины наблюдаемой константы

$$k_{\text{набл}} = \frac{\beta_n + \beta_m^1 \alpha^1 M_1 + \dots + \beta_m^{\kappa} \alpha^{\kappa} M_{\kappa}}{1 + \alpha^1 M_1 + \dots + \alpha^{\kappa} M_{\kappa}}. \quad (\text{V.16})$$

Отсюда сразу становится очевидным, что для определения кинетических характеристик протекающих химических реакций совершенно необходимо самое широкое варьирование состава системы, т. е. исследование их согласно принципам и методам обычной формальной кинетики. Проведенный анализ показывает, что приводящиеся обычно в настоящее время абсолютные величины констант скоростей, вероятно, представляют некоторые эффективные значения, которые могут меняться в зависимости от состава системы.

### ИССЛЕДОВАНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ЭФФЕКТА

Подробно разобранная в предыдущих разделах картина взаимодействия  $e_{\text{гидр}}^-$  с акцепторами впервые была использована, по-видимому, Анбаром [12] для объяснения недостаточно высокого значения константы скорости реакции



по сравнению с реакцией нейтрализации  $\text{H}^+ + \text{OH}^-$ . Следует подчеркнуть, однако, что дальше этого Анбар не пошел, в то время как рассмотренная гипотеза носит совершенно общий характер. Несмотря на то что данные некоторых работ, как это видно из табл. 14, перекликались с упоминавшимися выше, предположение

Таблица 14

Константы скоростей реакций взаимодействия  $e_{\text{гидр}}^-$  с различными акцепторами

Акцептор	$c_{\text{Ac}}, M$	$k_{II} \cdot 10^{-10},$ л/моль·сек	Ошибка	Литература
$\text{H}_2\text{O}_2$	$1 \cdot 10^{-7}$	0,62	$\pm 15\%$	[13]
	$2 \cdot 10^{-7}$	0,40		
	$3 \cdot 10^{-7}$	0,30		
	$4 \cdot 10^{-7}$	0,23		
	$5 \cdot 10^{-7}$	0,19		
$\text{CH}_3\text{J}$	$4 \cdot 10^{-5}$	1,9	$\pm 7\%$	[14]
	$8 \cdot 10^{-5}$	1,5		
$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	1,6	$\pm 7\%$	[14]
	$10,2 \cdot 10^{-5}$	1,1		
<i>транс</i> - $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	1,75	$\pm 3\%$	[14]
	$9,7 \cdot 10^{-5}$	1,35		



это было вначале встречено с недоверием. Тем не менее оно получает сейчас подтверждение в ходе исследований как стационарными, так и импульсными методами.

Так, в работе Пеледа и Цапского [15] конкурентным методом в условиях стационарного облучения были определены величины отношений констант скорости ( $\alpha$ ) реакций  $e_{\text{гидр}}^-$  с ионом водорода, а также  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и ацетоном в зависимости от концентрации присутствующих акцепторов вплоть до  $2M$ . Полученные результаты предполагают две равновероятные трактовки: 1) изменение в 2—5 раз величины  $k_{\text{набл}}$  с ростом концентрации акцепторов и 2) изменение величины  $G_{e_{\text{гидр}}^-}$ , обусловленное захватом сухих электронов [16].

Предположение о привходящем эффекте захвата сухих электронов делалось также Кулкес-Пюжо, Майклом и Хартом [17] для объяснения результатов импульсных экспериментов по кинетике гибели  $e_{\text{гидр}}^-$  при широком варьировании концентрации в растворах ряда акцепторов.

В этой работе был использован остроумный и в то же время достаточно корректный способ исследования кинетики процессов, характерное время которых меньше времени ионизирующего импульса<sup>5</sup>.

Общее количество гидратированных электронов, образующихся в результате действия импульса излучения в таких системах, легко может быть рассчитано по формуле

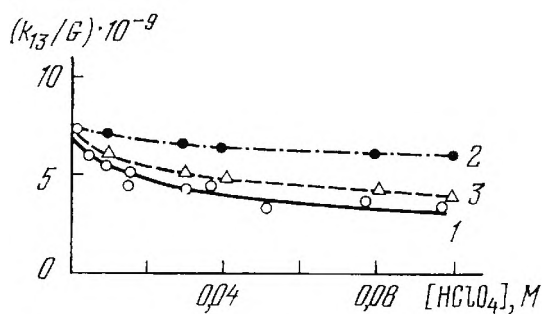
$$Q_{e_{\text{гидр}}^-} = \frac{G\rho \cdot 10^{-4}}{eN} \int_0^{\tau_{\text{имп}}} I dt = 1,036 \cdot 10^{-9} G\rho D \text{ моль/см}^3, \quad (\text{V.17})$$

где  $G$  — наблюдаемый выход  $e_{\text{гидр}}^-$  на 100 эв;  $\rho$  — плотность раствора в г/см<sup>3</sup>;  $I$  — мгновенная мощность дозы в рад/сек;  $e$  — заряд электрона в кулонах;  $N$  — число Авогадро;  $D$  — общая доза за импульс в рад.

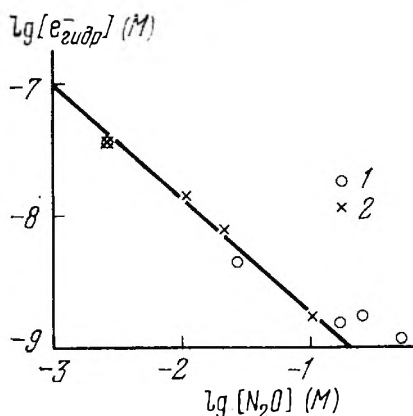
С другой стороны, очевидно, что поскольку все рождающиеся электроны очень быстро исчезают в реакции с акцептором, общее число их, успевающее прореагировать в течение времени действия импульса излучения, будет определяться произведением скорости взаимодействия на его время, что эквивалентно произведению постоянной составляющей скорости  $k_s c_s$  на интегральное количество оптически активных частиц:

$$Q_{e_{\text{гидр}}^-} = k_s c_s \int_0^{\tau_{\text{имп}}} [e_{\text{гидр}}^-] dt = k_s c_s \frac{A}{\epsilon l}, \quad (\text{V.18})$$

<sup>5</sup> Т. е. в условиях, когда все протекающие во время действия импульса процессы являются стационарными.



**Рис. 58.** Изменение величины  $k_{13}/G$  в кислых растворах по данным работы [17]  
1 — экспериментальные результаты; 2 — расчет с учетом эффекта ионной силы; 3 — расчет, учитывающий изменение ионной силы и  $G_{e^-}$  гидр



**Рис. 59.** Изменение стационарной концентрации  $e^-$  гидр при варьировании концентрации  $N_2O$  [17]

1 — эксперимент; 2 — расчет

где  $A$  — интегральная абсорбция за время от начала импульса до полного исчезновения  $e^-$  гидр;  $\epsilon$  — коэффициент экстинкции  $e^-$  гидр в л·моль/см;  $l$  — длина оптического пути, см;  $k_s$  — константа скорости взаимодействия  $e^-$  гидр с  $s$  акцептором и  $c_s$  — концентрация последнего.

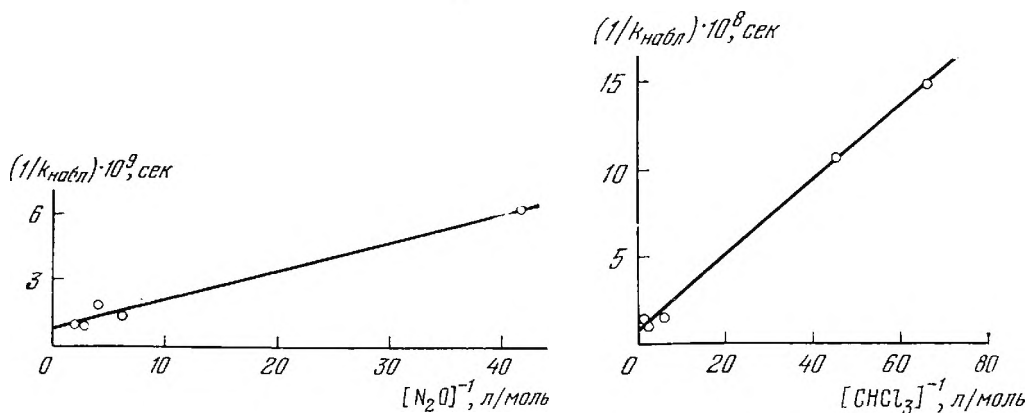
Измеряя интегральную абсорбцию  $A$  в растворах различной концентрации, возможно из (V.17) и (V.18) рассчитать величину отношения

$$k_s/G = 1,036\rho Del \cdot 10^{-9}/cA \quad (V.19)$$

(рис. 58). С другой стороны, кинетика взаимодействия с акцептором может быть рассчитана на основании теоретической модели Фландерса — Фрике. Проблема заключается в этом случае в расчете общего числа  $e^-$  гидр, возникающих в облучаемом объеме в продолжении действия импульса и требует решения системы дифференциальных уравнений в частных производных вида

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = D_i \left( \frac{\partial^2 n_i}{\partial r^2} + \frac{\epsilon}{r} \frac{\partial n_i}{\partial r} \right) - \sum_j k_{ij} n_i n_j + \sum_l k_{lm} n_l n_m + \sum_m k_{im} n_m - k_i n_i \quad (V.20)$$

Каждое такое уравнение описывает зависимость от времени концентрации  $i$ -ой частицы в условиях, когда на ее диффузию из трека накладывается процесс взаимодействия с акцептором. Здесь  $D_i$  — коэффициент и  $r$  — расстояние диффузии;  $k_{ij}$  — константа скорости частицы  $i$  с частицей  $j$ . Решение этой проблемы



**Рис. 60.** Определение параметров взаимодействия  $e^-_{гидр}$  с закисью азота в нейтральных растворах по уравнению (V.13)

**Рис. 61.** Графическое решение уравнения (V.13) для случая нейтральных растворов хлороформа [17],

достигнуто использованием метода позволяющего определить концентрацию  $e^-_{гидр}$  как функцию времени [18]. Последующее интегрирование этой зависимости дает значение стационарной концентрации  $e^-_{гидр}$  при каждой использованной концентрации акцептора. Рис. 59 изображает зависимость  $\lg[e^-_{гидр}]$  от  $\lg[Ac]$  в растворах закиси азота, рассчитанную с использованием начального распределения электронов вида

$$y = Cr^2 \exp(-r^2/b^2), \quad (V.21)$$

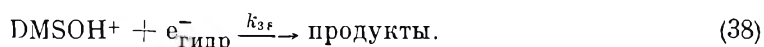
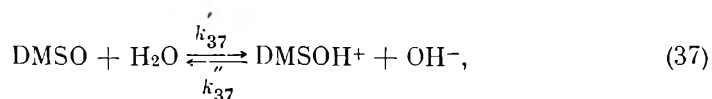
где  $y$  — число электронов в  $см^3$ ;  $C$  — некоторая функция от начального числа электронов;  $r$  — расстояние от центра трека и  $b$  — параметр. Измеренное в этой, а также в двух других исследованных системах снижение значения  $k/G$  может быть интерпретировано в предположении увеличения  $G_{e^-_{гидр}}$  в концентрированных растворах.

В то же время использование разобранной выше схемы процесса взаимодействия позволяет получить удовлетворительное согласие с экспериментом. Результаты сравнения ясны из рис. 60 и 61, где представлены данные, полученные в нейтральных растворах закиси азота и хлороформа. Угловые коэффициенты наклона прямых, проведенные по методу наименьших квадратов, приводят к значениям  $\alpha\beta = (6 \pm 4) \cdot 10^9$  и  $(3,5 \pm 2) \cdot 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ , что близко согласуется со значениями константы скорости бимолекулярного взаимодействия, определенными в разбавленных растворах соответствующих веществ:  $8 \cdot 10^9$  и  $5 \cdot 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ . Значения  $\beta$  находим из величин отрезков, отсекаемых на оси ординат:  $\beta_{N_2O} = 1,3 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$  и  $\beta_{CHCl_3} = 1,25 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$ . Столь же удовлетворитель-

ное согласие имеет место и в случае концентрированных кислых растворов, который более подробно будет разбираться ниже.

Наиболее трудным для интерпретации является, по-видимому, вариант с диметилсульфоксидом, закон изменения скорости взаимодействия для которого является обратным ожидаемому во всех вариантах объяснения. В настоящее время можно предположить два равновероятных объяснения наблюдавшемуся явлению. Одно из них связано с тем, что абсолютная величина константы скорости взаимодействия DMSO с  $e_{\text{гидр}}^-$  относительно небольшая ( $\sim 10^6$  л/моль·сек) и кинетика наблюдаемого процесса может осложняться матричными реакциями, на фоне которых он протекает, т. е. нарушается условие изоляции, рассматриваемое подробно в главе IX.

В основе другого возможного объяснения лежит тот факт, что сам DMSO является основанием, правда, довольно слабым. Тогда реакция DMSO с гидратированным электроном может протекать в две стадии, представляемые следующими уравнениями:



В этом случае закон изменения концентрации должен описываться следующим уравнением (ср. также [19]):

$$\frac{-d[e_{\text{гидр}}^-]}{dt} = \frac{k_{37}'k_{38}[e_{\text{гидр}}^-][\text{DMSO}]}{k_{37}''[\text{OH}^-] + k_{38}[e_{\text{гидр}}^-]}. \quad (\text{V.22})$$

Зависимость константы скорости наблюдаемого процесса от концентрации акцептора должна быть довольно сложной. Во всяком случае серьезным возражением против объяснения авторов этой работы, предположивших возможность захвата сухих электронов диметилсульфоксидом, являются данные Рабани и др. [20], исследовавших кинетику гибели  $e_{\text{гидр}}^-$  в концентрированных растворах ряда акцепторов в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_2\text{O}_5\text{OH}$  при действии 30-наносекундных импульсов. Рассчитанная ими методом линейных анаморфоз величина оптической плотности  $e_{\text{гидр}}^-$  в момент после окончания импульса оказалась с точностью  $\pm 5\%$  одинаковой как в случае чистых растворителей, так и в децимолярных растворах бензола и фенола. Это опровергает возможность захвата этими, а также, вероятно, и другими акцепторами заметных (до 40%) количеств сухих электронов.

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРАТИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА С АКЦЕПТОРАМИ

Предположение о существовании квазиравновесия между свободным и захваченным состояниями  $e_{\text{гидр}}^-$  в процессах взаимодействия с акцепторами несомненно должно бы сказаться при варьировании температуры, причем можно ожидать, что наблюдаемая картина будет существенно отличаться от случая бимолекулярной реакции, контролируемой диффузией. Тем не менее какая-либо однозначная трактовка экспериментальных результатов затрудняется тем, что сам процесс диффузии требует небольшой энергии активации и, кроме того, скорость взаимодействия чувствительна к вязкости растворителя, как и следовало ожидать, если она лимитируется диффузией. Вопрос об энергии активации простого бимолекулярного взаимодействия, затрагивавшийся в ряде работ [21—23], в дальнейшем был последовательно проанализирован Черчином [24].

Для энергии активации в работе [25] было получено следующее простое выражение:

$$E_a = RT^2 (d \ln k_{\text{дифф}}/dT). \quad (\text{V.23})$$

Если теперь использовать для  $k_{\text{дифф}}$  уравнение, подробно рассмотренное во «Введении» настоящей монографии, выражение (V.23) преобразуется к следующему:

$$E_a = RT^2 \frac{dD_{e^-}/dT + dD_s/dT}{D_{e^-} + D_s} + RT^2 \frac{d \ln Q}{dT}. \quad (\text{V.24})$$

Здесь  $D_{e^-}$  и  $D_s$  — коэффициенты диффузии  $e_{\text{гидр}}^-$  и акцептора;  $T$  — абсолютная температура;  $R$  — газовая постоянная и

$$1/Q = \int_{r_{e_{\text{гидр}}^-} + r_s}^{\infty} \exp [U(r)/kT] dr/r^2.$$

Коэффициент диффузии, как известно, активационно зависит от температуры, так что

$$dD/dT = DE_D/RT^2. \quad (\text{V.25})$$

Подставляя это выражение в (V.24), получаем

$$E_a = \frac{D_{e^-}}{D_{e^-} + D_s} E_{e_{\text{гидр}}^-} + \frac{D_s}{D_{e^-} + D_s} E_s + RT^2 \frac{d\delta}{dT}, \quad (\text{V.26})$$

где  $E_{e_{\text{гидр}}^-}$  и  $E_s$  — энергии активации диффузии  $e_{\text{гидр}}^-$  и акцептора соответственно. Последний член полученного выражения, согласно оценке [25], находится в пределах ошибок эксперимента

и может поэтому не учитываться. Это приводит окончательно к следующему выражению для энергии активации:

$$E_a = \frac{D_{e^-}}{D_{e^-} + D_s} E_{e_{\text{гидр}}} + \frac{D_s}{D_{e^-} + D_s} E_s. \quad (\text{V.27})$$

Для большинства веществ, обычно используемых в радиационной химии в качестве акцепторов, величина отношения  $D_{e^-}/(D_{e^-} + D_s) \geq 0,8$  [26], так что наиболее весомый вклад вносит энергия активации подвижности гидратированного электрона. Если предположить, что перемещение  $e_{\text{гидр}}^-$  в растворе определяется обычной диффузией, энергия активации бимолекулярного взаимодействия должна была бы быть близка к 4,2 ккал/моль при 18°C, энергии активации вязкого течения воды при этой температуре [27, 28]. Это подтверждалось, казалось бы, данными Анбара и др. [29], получивших значение, близкое к указанному и равное 3,5 ккал/моль.

Однако более широкие исследования, проведенные Черчином [23] методом импульсного радиолиза в растворах почти двух десятков акцепторов, обнаружили, что энергия активации может довольно сильно варьировать, снижаясь в некоторых случаях более чем вдвое от указанной выше величины (табл. 15).

Таблица 15  
Константы скоростей и энергии активации реакций

Растворенное вещество	$k \cdot 10^{-10}$ , л/моль·сек (20 °C)	$E_a$ , ккал/моль (15–80° C)	Растворенное вещество	$k \cdot 10^{-10}$ , л/моль·сек (20° C)	$E_a$ , ккал/моль (15–80° C)
Пиридин	0,37	4,5	<i>n</i> -Бромфенол	1,2	3,08
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,38	4,5	H <sup>+</sup>	2,2	2,55
Бромоурацил	1,9	3,9	Tl <sup>+</sup>	2,8	2,6
Акриламид	3,3	3,9	<i>n</i> -Нитрофенол	3,6	2,54
S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>-</sup>	0,060	3,8	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,93	2,3
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,1	3,6	Иодурацил	1,7	2,3
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,022	3,2	Нитробензол	2,8	2,18
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4,4	3,1	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,34	1,65

Объяснение приведенным данным было найдено в предположении, что механизм движения  $e_{\text{гидр}}^-$  отличается от свободной диффузии [21] и определяется перескоками между существующими потенциальными ловушками, образуемыми подходящей ориентацией соседних молекул [30]. Предположим, что ориентационная поляризация в этих условиях отсутствует, но может возникнуть за время дипольной релаксации воды  $10^{-11}$  сек. Среднее размещение  $e_{\text{гидр}}^-$  может быть оценено из соотношения  $\alpha = \sqrt{2D\tau}$ , где  $D$  —



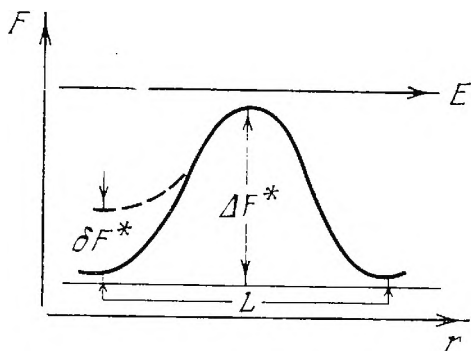


Рис. 62. Изменение свободной энергии  $e_{\text{гидр}}^-$  в зависимости от расстояния до центра локализации

коэффициент диффузии и  $\tau$  — время дипольной релаксации. Принимая  $D = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$  и  $\tau \cong 10^{-11}$ , получим  $a = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ .

Изменение свободной энергии  $e_{\text{гидр}}^-$  в этом объеме может быть представлено графически (рис. 62). Верхний предел энергии активации переноса  $e_{\text{гидр}}^-$  может быть оценен из высоты барьера  $\Delta F^*$  и уменьшения его во внешнем электрическом поле  $\delta F^*$ . В этом случае последовательное применение рассмотрения, использованного в работе [25], приводит к следующему выражению для энергии активации.

$$E_a = RT [1 + 2,3 \lg(3500/\lambda_{e_{\text{гидр}}}^-) + T\Delta S]^\ddagger. \quad (\text{V.28})$$

Общее изменение энтропии для процесса переноса электрона равно нулю. Тогда можно оценить  $E_a$ , используя значение  $\lambda_{e_{\text{гидр}}}^- = 177 \text{ см}^2/\text{ом}$  [31]. Полученная величина равна  $2,3 \text{ ккал/моль}$ .

Это значение может рассматриваться в качестве только верхнего предела, поскольку оправданно предположить наличие некоторого разброса величины энергетического барьера, так что энтропия активации будет отрицательна.

Величина, сопоставимая с найденной выше, может быть получена и при расчете по уравнению (V.27) с использованием данных табл. 15. Использование известных значений коэффициентов диффузии употреблявшихся акцепторов, а также их энергетических характеристик приводит к величине энергии активации подвижности  $e_{\text{гидр}}^-$ , равной  $2,0 \pm 0,4 \text{ ккал/моль}$ . Именно это, по мнению Черчика, и является объяснением тех низких значений экспериментально определенных величин энергии активации, которые были приведены в табл. 15.

Существует другая группа явлений, казалось бы, также свидетельствующая в пользу развитой картины взаимодействия. Как известно, добавление к воде незначительных количеств таких, например, неэлектролитов, как алифатические спирты, а также и электролитов типа  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KJ}$  и т. п. приводит к изменению структуры воды. Связано это с тем, что жидкая вода при обычных тем-

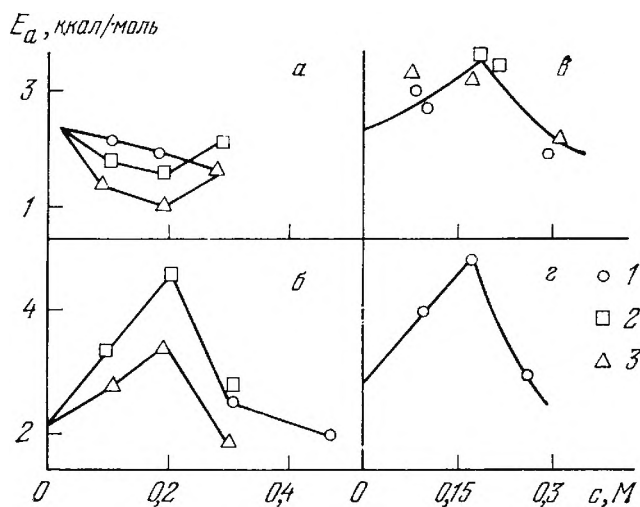


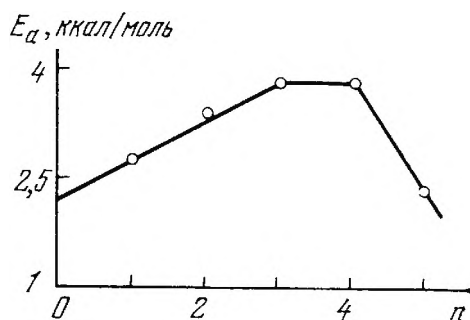
Рис. 63. Влияние присутствующих веществ на энергию активации взаимодействия  $e_{\text{гидр}}^-$  с  $H_3O^+$  (а),  $NO_3^-$  (б),  $C_6H_5NO_2$  (в) и  $Tl^+$  (г)

1 —  $C_2H_5OH$ ; 2 —  $MgCl_2$ ; 3 —  $KJ$

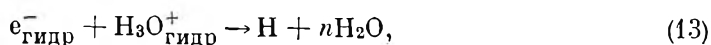
пературах является смесью двух подсистем: одной, составленной из молекул, связанных между собой водородными связями, и второй, образуемой не взаимодействующими с ближайшим окружением молекулами мономерной воды [32, 33].

Равновесие, существующее между этими двумя подсистемами в обычных условиях, нарушается в присутствии указанных добавок. Это приводит к изменениям подвижности обычных ионов или молекул и скорости перемещения по связям свободного протона. Ожидаемый эффект экспериментально действительно был обнаружен и демонстрируется данными рис. 63 и 64.

Рис. 64. Зависимость энергии активации реакции  $e_{\text{гидр}}^-$  с нитробензолом от числа углеродных атомов в молекуле алифатического спирта ( $n$ ); концентрация спиртов 0,1 M



Объяснению, предложенному Черчином и Эбертом [21], противостоит гипотеза, развивавшаяся Логаном [34, 35], а также Баркером с сотр. [36]. Эти авторы, анализируя протекание реакции



пришли к заключению, что ее нельзя относить к реакциям, полностью контролируемым диффузией, поскольку константа скорости в этом случае близко совпадала бы с величиной, измеренной для реакции нейтрализации



Значительное различие измеренных при 25°C методом электропроводности [36] величин  $k_{13} = (2,67 \pm 0,17) \cdot 10^{10}$  и  $k_{39} = (1,12 \pm 0,04) \cdot 10^{11}$  л/моль·сек позволило предположить обратимость реакции (13), с которой конкурирует реакция образования Н-атома, обеспечиваемая разрывом водородной связи. При этом, помимо детального механизма протекания реакции, было показано [34, 35], каким образом этот процесс может иметь кажущуюся энергию активации меньшую, чем энергия активации диффузионно контролируемой реакции.

Жидкая вода, однако, представляет собой крайне неоднозначную для окончательных выводов систему. Значительно большей определенности можно было бы ожидать, если выбрать в качестве объекта исследования кристаллический лед. Образование в точке фазового перехода жесткой кристаллической решетки резко смещает упоминавшееся выше равновесие в сторону практически полного существования только подсистемы скрепленных системой водородных связей молекул [37]. С этим коррелирует увеличение на порядок подвижности свободного протона [38] и одновременное снижение практически до нуля энергии активации его перемещения [39]. Результаты, практически совпадающие с данными Эйгена и де Майер [33], были получены авторами [40] описанным в настоящей монографии методом индуцированной электропроводности. Одновременно было установлено, что в кристаллическом льду в  $\sim 10$  раз возрастает подвижность  $e_{\text{гидр}}^-$ , которая становится равной  $1,7 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/в·сек при 263°К.

Увеличение коэффициентов диффузии взаимодействующих зарядов должно было, согласно формуле (В.9), привести к соответствующему увеличению величины константы скорости реакции между ними в том случае, если реакция (13) действительно контролировалась бы диффузией. Однако результаты корректной и всесторонней проверки [41—44] свидетельствуют, что величина  $k_{e_{\text{гидр}}^- + \text{H}_3\text{O}^+}$  меняется в точке фазового перехода всего лишь на 30—40%. Отсюда определенно, казалось бы, следует вывод о том, что процесс взаимодействия их не относится к типу диффузионно-контролируемых. Аналогичная точка зрения была развита также Нильсоном и др. [44].

Дополнительным подтверждением правомочности предложенной в предыдущем разделе картины взаимодействия  $e_{\text{гидр}}^-$  с акцепторами являются результаты, полученные при исследовании температурной зависимости наблюдаемой константы скорости реакции исчезновения первичных частиц в растворах кислорода [45]. Эти исследования были проведены в диапазоне температур

$(-3) \div (+20)^{\circ}\text{C}$  при двух различных концентрациях кислорода:  $5 \cdot 10^{-5}$  и  $2 \cdot 10^{-4}$  М. Меньшая из использованных концентраций соответствует линейному участку концентрационной зависимости (см. рис. 55), где справедливо приближение (V.20), а большая соответствует участку, на котором кривая зависимости  $k_{\text{набл}}$  от концентрации акцептора выходит на плато. Данные о величинах энергии активации и предэкспоненциальных множителей для этих двух случаев приведены ниже.

$[\text{O}_2]$ , М	$E_a$ , ккал/моль	$k_0$ , л/моль·сек
$5 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \pm 0,8$	$6,4 \cdot 10^{12}$
$2 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \pm 1,3$	$8,0 \cdot 10^{13}$

Как видно, различие в величине  $E_a$  довольно значительное и, по-видимому, превышает ошибку эксперимента. Значение предэкспоненты, определенное в случае высокой концентрации кислорода, удовлетворительно согласуется с величиной  $kT/k$ , следующей из теории мономолекулярных реакций. Представляется вероятным, что приведенные данные служат серьезным аргументом в пользу развитых выше представлений о сложном характере акта взаимодействия первичных частиц с акцептором.

Вопрос этот, как показывает проведенное рассмотрение, в настоящее время является недостаточно исследованным и состояние его едва ли позволяет сделать какие-либо определенные выводы. В то же время работы в этом направлении целесообразны, поскольку результаты их помогут пролить определенный свет на характер процессов взаимодействия  $e_{\text{гидр}}^-$  с акцепторами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Харт, М. Анбар. Гидратированный электрон. Перев. с англ. под ред. А. К. Пикаева. М., Атомиздат, 1973.
2. В. Н. Шубин, С. А. Кабакчи. Теория и методы радиационной химии воды. М., «Наука», 1969.
3. А. К. Пикаев. Сольватированный электрон в радиационной химии. М., «Наука», 1969.
4. Дж. Баксендейл. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **11**, 168 (1966).
5. А. К. Пикаев, А. М. Бродский. Химия высоких энергий, **6**, 224 (1972).
6. D. Zehavi, J. Rabani. J. Phys. Chem., **75**, 1738 (1971).
7. F. S. Dainton, P. O'Neill, G. A. Salmon. Chem. Commun., 1972, 1001.
8. Л. П. Беруашвили, В. Н. Шубин, П. И. Долин, В. И. Золотаревский. ДАН СССР, **174**, 1115 (1967).
9. E. I. Hart. Action des rayonnement chimique et biologique, serie 12, **3** (1968).
10. V. M. Biakov, Yi. I. Sharanin, V. N. Shubin. Ber. Bunsen Ges., **75**, 678 (1971).
11. В. Н. Шубин, С. А. Кабакчи, Л. П. Беруашвили, П. И. Долин. Международн. ж. радиац. физ. и хим., **2**, 1 (1970).
- 11a. B. Permuter-Hayman. Prog. React. Kinetik, **6**, 239 (1971).
12. M. Anbar. ACS Advance in Chem., **50**, 55 (1965).
13. K. Schmidt, E. I. Hatt. ACS Advance in Chem., **81**, 267 (1968).

14. *A. Szutka, J. K. Thomas et al.* J. Phys. Chem., **69**, 289 (1965).
15. *E. Peled, G. Czapski.* J. Phys. Chem., **75**, 3626 (1971).
16. *W. H. Hamill.* J. Phys. Chem., **73**, 1341 (1969).
17. *A. M. Koulkes-Pujo, B. D. Michael, E. I. Hart.* Internat. J. Radiat. and Phys. Chem., **3**, 333 (1971).
18. *H. Fricke, D. L. Phillips.* J. Chem. Phys., **32**, 1183 (1960).
19. *R. R. Dewald.* Ber. Bunsen Ges., **75**, 686 (1971).
20. *J. Raṭani, H. B. Steen, H. Bugge, T. Brustad.* Chem. Communs, **1971**, 1353.
21. *B. Cercek, M. Ebert.* J. Phys. Chem., **72**, 766 (1968).
22. *B. Cercek.* J. Phys. Chem., **72**, 2279 (1968).
23. *B. Cercek.* Nature, **223**, 497 (1969).
24. *B. Cercek.* Nature, Phys. Sci., **229**, 12 (1971).
25. *S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring.* The Theory of Rate Processes. New York, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1941.
26. *B. Cercek.* Internat. J. Radiat. and Phys. Chem., **3**, 231 (1971).
27. *H. S. Taulor.* J. Chem. Phys., **6**, 331 (1938).
28. *L. Korson, W. Drost-Hansen, F. J. Millno.* J. Phys. Chem., **73**, 34 (1969).
29. *M. Anbar, Z. B. Alfassi, H. Bregman-Reisler.* J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1263 (1967).
30. *D. C. Walker.* Quart. Rev., **21**, 79 (1967).
31. *K. H. Schmidt, W. L. Buck.* Science, **151**, 70 (1966).
32. *J. J. Kavahau.* Water and Solute-water Interactions. San-Francisco, Holden-Day, 1964.
33. *M. Eigen, L. De Mayer.* The Structure of Electrolytic Solutions. Ed. W. J. Hamer. New York, J. Wiley, 1959.
34. *S. R. Logan.* Trans. Faraday Soc., **63**, 1712 (1967).
35. *S. R. Logan.* J. Phys. Chem., **73**, 277 (1969).
36. *G. C. Barker, P. Fowles, D. C. Sammon, B. Stringer.* Trans. Faraday Soc., **66**, 1498 (1970).
37. *N. Bjerrum.* Science, **115**, 403 (1952).
38. *M. Eigen, De Mayer, H. C. Spatz.* Ber. Bunsen Ges., **68**, 19 (1964).
39. *A. Steineman.* Helv. phys. acta, **30**, 581 (1967).
40. *Ю. И. Шаранин, В. Н. Шубин.* ДАН СССР, **195**, 896 (1970).
41. *G. Hillson, H. C. Christensen, J. Fenger, P. Pagsberg, S. O. Nielsen.* ACS Advance in Chem., **81**, 71 (1968).
42. *T. A. Pernikova, S. A. Kabakchi, V. N. Shubin, P. I. Dolin.* Radiat. Effects, **5**, 133 (1970).
43. *Т. А. Перникова.* Канд. дисс. М., Ин-т электрохимии АН СССР, 1972.
44. *G. Nillson, H. C. Christensen, P. Pagsberg, S. O. Nielsen.* J. Chem. Phys., **76**, 1000 (1972).
45. *С. А. Кабакчи, В. Н. Шубин, П. И. Долин.* ДАН СССР, **189**, 800 (1969).

## ГЛАВА VI

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ИНЕРТНЫХ МАТРИЦАХ

Взаимодействие излучения с веществом приводит к ионизации и возбуждению молекул среды. Однако только в 1953 г. Самуэль и Мэги [1], анализируя процесс удаления активированного электрона, пришли к представлению о том, что между состояниями чистого возбуждения, когда энергия связи электрона с ядром остается значительной,

$$E_{p^+, e^-} = e^2/\epsilon_\infty r \gg 2kT \quad (\text{VI.1})$$

и чистой ионизации, когда эта энергия минимальна,

$$E_{p^+, e^-} = e^2/\epsilon_\infty r \ll 2kT, \quad (\text{VI.2})$$

существует промежуточная переходная область, в которой процесс образования связанной или отдельно существующей пары зарядов носит статистический, вероятностный, характер. Решающее значение при этом имеет вероятность перехода теплового электрона в локализованное состояние за время, меньшее длительности диффузии его к материнскому иону.

### ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КВАНТОВЫХ СИСТЕМАХ

Выбитый ионизирующим квантом из молекулы среды вторичный электрон довольно быстро, за  $10^{-16}$ — $10^{-15}$  сек, теряет свою энергию на ионизацию и возбуждение других молекул, в результате чего энергия его становится меньше значений, характеризующих наинизший потенциал возбуждения последних. Следующей стадией является потеря энергии на возбуждение различного рода частот колебательно-вращательного спектра: оптических и акустических фононов, энергия которых колеблется в пределах 0,1—0,5 эв. Эта стадия завершается [2] за  $10^{-14}$ — $10^{-13}$  сек, и возникшие в результате «надтепловые» электроны (с  $E > 2kT$ ) будут двигаться, возбуждая поляризационные волны [3].

Процесс монотонной потери электроном своей энергии, согласно Пекару [3], завершается возникновением особого локального состояния электрона — полярона. Возникновение последнего обусловлено тем, что состояние с локально деформированным диэлектриком и захваченным в образовавшейся потенциальной



яме электроном оказывается энергетически выгоднее состояния с недеформированным диэлектриком и свободным электроном. Энергетическая структура ловушки при этом определяется не только ориентационной поляризацией диэлектрика, но также вызываемым полем локализованного электрона смещением близко расположенных элементов регулярной решетки на величину [4]

$$Q_0 = \sqrt{E_{\lambda_{\max}}/M\omega_0^2}, \quad (\text{VI.3})$$

где  $M$  — масса элемента решетки;  $\omega_0$  — предельная частота колебаний, ответственных за установление равновесной поляризации. Поскольку совершенно эквивалентное по величине смещение может возникать за счет колебаний элементов решетки около равновесного положения, существует определенная вероятность появления энергетических ловушек термическим путем. В этом случае свободный термолизованный электрон может перейти непосредственно в поляронное состояние, будучи захвачен практически уже сформировавшейся ловушкой. Кинетику взаимодействия термолизованного электрона с ловушкой, которой он может захватываться в поляронное или валентное состояние, удобно описывать с помощью представлений теории квантовых переходов под влиянием внешнего возмущения.

В таком случае время, которое свободный термолизованный электрон проводит в поле действия такой ловушки, можно сопоставить со временем  $\tau$ , в течение которого на систему, описываемую не зависящим от времени гамильтонианом  $H_0$ , действует некоторое неизвестное возмущение [5]. Оператор последнего отличен от нуля

$$V(t) = W(t) \quad (\text{VI.4})$$

в период нахождения электрона в поле действия упомянутой ловушки, т. е. в течение времени  $0 \leq t \leq \tau$ , и становится равным нулю, когда энергия взаимодействия с ловушкой становится по величине сравнимой с  $kT$  — энергией тепловых колебаний среды. Сказанное равносильно тому, что полный оператор Гамильтона

$$H = H_0 + V(t) \quad (\text{VI.5})$$

зависит от времени и соответствующее временное уравнение Шредингера

$$i\hbar (\partial\psi/\partial t) = \{H_0 + V(t)\} \psi \quad (\text{VI.6})$$

не имеет стационарных решений.

Обоснованно считать, что в конденсированной фазе возмущение, возникающее как следствие взаимодействия электрона с любой присутствующей в изотропной среде примесной частицей — ловушкой, — будет отличным от нуля только в области порядка размеров атома [6] и скачком изменяется до нуля вне этого интервала. Можно показать, что в этих условиях переходы происходят

в состоянии с энергией  $E_n$ , удовлетворяющей следующему условию

$$E_n = E_m - \hbar\omega, \quad (\text{VI.7})$$

с одновременным излучением <sup>1</sup> фотона энергии  $\hbar\omega$ . Таким образом, вероятность захвата электрона в ловушке определенной глубины эквивалентна вероятности излучения фотона при переходе из зонного состояния на низший энергетический уровень ловушки. Поскольку, как было предположено, начальное состояние электрона в области взаимодействия слабо связано с ловушкой, процесс излучения можно рассматривать с помощью матрицы первого порядка. Общее выражение матричного элемента для излучения имеет вид [7]:

$$S_{i \rightarrow f} = -e \int \bar{\psi}_2 \hat{A} \psi_1 dx \sqrt{N+1}, \quad (\text{VI.8})$$

где  $\hat{A}$  — потенциал электромагнитного поля;  $\psi_1$  и  $\psi_2$  — волновые функции начального и конечного состояний. Поскольку эти последние суть состояния стационарные,  $\psi_1$  и  $\psi_2$  включают время в виде  $\exp(-i\omega_1 t)$  и  $\exp(-i\omega_2 t)$ , и матричный элемент можно выразить в виде

$$S_{i \rightarrow f} = -2\pi i U_{i \rightarrow f} S(\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \omega), \quad (\text{VI.9})$$

где

$$|U_{i \rightarrow f}|^2 = (4\omega^3/3\hbar c^3) \int \psi_2^* \psi_1 r I_{1M}^* dr. \quad (\text{VI.10})$$

Далее, учитывая, что присоединенный полином Лежандра  $I_{1M}^*$  равен единице, а подынтегральное выражение является матричным элементом дипольного момента, можно найти, что вероятность перехода

$$P_{n-m} = (e^2\omega/\hbar c) (\omega a/c)^2, \quad (\text{VI.11})$$

где  $a$  — характерный размер ловушки;  $e$  — заряд электрона;  $c$  — скорость света. Следовательно, ловушки заполняются не равномерно, а пропорционально кубу своей глубины ( $\propto \omega$ ).

Для систем с кулоновским взаимодействием  $a = e^2/\hbar\omega$  и полученная формула может быть упрощена к виду

$$P_{nm} = \frac{e^2}{\hbar c} \omega \left( \frac{\omega a}{c} \right)^2 = \frac{\omega}{(\hbar c/e^2)^3} = \frac{\omega}{(137)^3}. \quad (\text{VI.12})$$

Средняя энергия взаимодействия электрона с наведенной поляризацией равна  $E = 4/3 E_{1s}$ , где  $E_{1s}$  — энергия электрона в основном состоянии. Тогда, используя уравнения обычной теории водородоподобного атома

$$E = 4/3 E_{1s} = I\omega^2, \quad I\omega = \hbar, \quad (\text{VI.13})$$

<sup>1</sup> Электромагнитное излучение, возникающее в этих условиях, называется дипольным электрическим излучением.

можно оценить собственную частоту электрона в поляронном состоянии

$$\omega = \sqrt[3]{E_{1s}}/\hbar.$$

Очевидно, что соотношение вероятностей захвата термолизованного электрона протоном или поляризационной ловушкой ( $P_{\Pi}$ ) выразится формулой

$$\frac{P_{H^+}}{P_{\Pi}} = \frac{2E_{\text{ион}}^H}{\sqrt[3]{E_{1s}}} = \frac{2E_{\text{ион}}^H}{2E_{\lambda_{\text{max}}}} \simeq 8.$$

Это означает, что когда концентрация протонов в облученном образце становится сравнима с концентрацией поляризационных ловушек, наблюдаемый выход  $e_{\text{гидр}}^-$  должен стать заметно меньше выхода первичной ионизации, как это и наблюдалось в работах [8—12]. В жидкой воде аналогичное явление экспериментально обнаружено в работе Кенней и Уолкера [13].

### ВЫХОД ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ИМПУЛЬСНОМ РАДИОЛИЗЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЛЬДА

Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом приводит к активации валентных электронов в зону проводимости диэлектрика. Поскольку, однако, одновременно с электроном возникает и положительная дырка, с которой он будет быстро или медленно рекомбинировать, кинетика образования  $e_{\text{гидр}}^-$  в такой системе имеет специфику по сравнению с классической моделью «лишнего» электрона в кристалле; некоторые следствия этого явления были отмечены в работах [8, 14]. Существующие в настоящее время теории локального состояния электрона в диэлектрике полностью игнорируют кинетику переходов свободного электрона в локализованное состояние и обратно. Представляется вероятным, однако, что именно конкуренция процессов стабилизации электронов (на одной или целом конгломерате молекул) определяет количественные характеристики и, в частности, выход радиационно-химических процессов. В связи с этим в работе [15] и была предпринята попытка дать физико-математическое описание подобной конкуренции в замороженных матрицах.

Если предположить, что число зонных электронов в единице объема есть  $N^-$ , а число дырок соответственно  $N^+$ , то вероятность их рекомбинации будет пропорциональна произведению этих величин, т. е.  $P_1 = f(N^-N^+)$ . Можно предполагать, что электрон наверняка захватится кулоновским полем дырки, если он попадет в окрестность радиуса

$$r_B = e^2/\epsilon kT \quad (\text{VI.14})$$

около нее. Сам же тепловой электрон, имея скорость  $\bar{v} = \sqrt{2kT/m_e}$ ,

за время  $\Delta t$  локализован в сфере радиуса  $r_{\text{л}} = \bar{v} \Delta t$ . Вероятность частичного или полного перекрытия этих сфер (что приведет к рекомбинации) пропорциональна произведению объемов

$$P_1 = \beta V_{\text{В}} V_{\text{л}} = \beta \frac{4}{3} \pi r_{\text{В}}^3 \frac{4}{3} \pi r_{\text{л}}^3 = \frac{16\pi^2 \beta}{9} \left( \frac{e}{2\epsilon k T} \right)^3 \left( \frac{3kT \Delta t^2}{m_e} \right)^{3/2}. \quad (\text{VI.15})$$

Поскольку в конечном итоге находится зависимость  $G_{\text{п}}$  от  $T$ , целесообразно объединить все коэффициенты в один и записать

$$P_1 = \delta (kT)^{-3/2}. \quad (\text{VI.16})$$

Помимо рекомбинации существует указанная впервые Ландау [16] возможность того, что электрон из неустойчивого зонного состояния трансформируется в особое локальное состояние — полярон.

Проведя физико-математический анализ, Пекар [3] пришел к представлению, что зонный электрон диэлектриков будет автолокализоваться в оптимальное поляронное состояние в результате монотонного углубления поляризационной потенциальной ямы за счет энергии поля электрона.

Не исключено, однако, что вблизи верхнего края поляронной зоны существует некоторая промежуточная область, из которой слабо связанный со средой электрон за счет тепловых или каких-нибудь иных флуктуаций с одинаковой вероятностью может быть переведен либо в зону проводимости, либо в поляронную зону. Вследствие этого переход зонного электрона в поляронное состояние будет носить скачкообразный — пороговый характер, т. е. среда будет представлять стабильную ловушку для электрона только начиная с некоторого определенного значения энергии поляризационной потенциальной ямы  $E_0$ .

Если через  $E_0$  обозначить ловушку минимальной глубины, в которой может стабилизироваться электрон, и учесть тот факт, что вероятность попадания электрона в ловушку пропорциональна ее глубине (см. первый раздел настоящей главы), а число ловушек с энергией  $E$  — фактору Больцмана [4], то справедливо

$$P_2 = \alpha \int_{E_0}^{\infty} E \cdot \exp(-E/kT) dE = \alpha \cdot \exp(-E_0/kT) (kT)^2 \left( 1 + \frac{E_0}{kT} \right). \quad (\text{VI.17})$$

Здесь  $P_2$  — вероятность попадания во все ловушки глубины  $E \geq E_0$  и  $\alpha$  — коэффициент пропорциональности. Поскольку разум-

<sup>2</sup> Релаксирующую электронно-ионную плазму удобно рассматривать как квазистационарное возбужденное состояние с естественной шириной уровня  $\Delta E$  и временем жизни  $\Delta t$ , для которого справедливо [5]:  $\Delta t \Delta E = \hbar$ . Тогда, используя соотношение неопределенностей, имеем:  $\Delta E \Delta t = \hbar = \Delta P \Delta x$  или  $\Delta(m_e \bar{v}^2/2) \Delta t = \Delta(m_e \bar{v}) \Delta x$ , откуда  $\Delta x = r_{\text{л}} = \bar{v} \Delta t \simeq 100 \text{ \AA}$  при температуре  $273^\circ \text{K}$ .

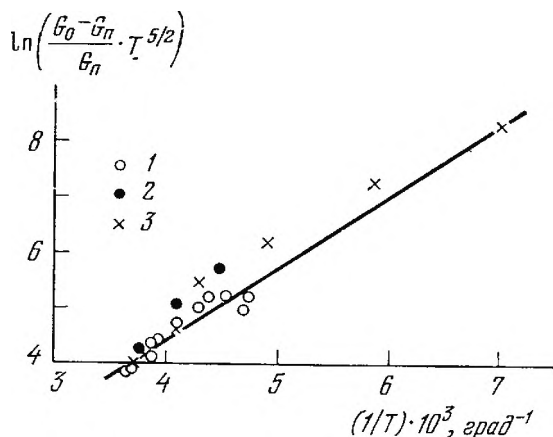


Рис. 65. Графическое решение уравнения (VI.24)

1 — данные авторов;  
2 — данные работ [9, 11];  
3 — [10]; прямая построена по методу наименьших квадратов

но предположить  $E_0 \gg kT$ , в выражении (VI.17) можно ограничиться вторым членом, так что

$$P_2 = \rho(kT) \exp(-E_0/kT). \quad (\text{VI.18})$$

Полная вероятность перехода в поляронное состояние пропорциональна общему числу электронов, образующихся при ионизации, так что равновесие образования—гибели электронов в течение времени действия импульса может быть записано следующим образом<sup>3</sup>:

$$P_1 N^- N^+ + P_2 N^- = G_0 (I/100N), \quad (\text{VI.19})$$

где  $G_0$  — выход первичной ионизации;  $I$  — мощность дозы. Записанное выражение дает возможность получить уравнение для радиационного выхода детектируемых поляронов  $G_n$ , предсказывающее определенную зависимость выхода от температуры диэлектрика

$$G_n = G_0 \cdot f(T), \quad (\text{VI.20})$$

где

$$f(T) = \frac{\rho(kT) \exp(-E_0/kT)}{\delta(kT)^{-1/2} N^+ + \rho(kT) \exp(-E_0/kT)}. \quad (\text{VI.21})$$

Рис. 65 изображает графическое решение этого уравнения в координатах  $\ln[(G_0 - G_n) \cdot T^{5/2}/G_n] - 1/T$ , построенное по данным

<sup>3</sup> Радикал ОН не создает кулоновской ловушки для электрона и взаимодействие его с электроном возможно, если только время пребывания последнего около гидроксильного радикала, равное

$$t = \frac{a_{\text{ОН}}}{v} = \frac{3 \cdot 10^{-8}}{\sqrt{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 3 \cdot 10^2 / 3 \cdot 10^{-27}}} \simeq 10^{-14} \text{ сек},$$

сопоставимо с временем потери им энергии путем дипольного излучения  $t = \hbar^4 c^3 / e^2 a^2 (\hbar \omega)^3 \simeq 10^{-9} \text{ сек}$ . Ввиду невыполнения этого условия реакция образования ОН<sup>-</sup> при взаимодействии электрона с радикалом гидроксила может не учитываться. Это подтверждается результатами экспериментальных исследований Тауба и Эйбена [10].

авторов, а также результатам <sup>4</sup> работ [9—11]. Как видно, уравнение (VI.21) удовлетворительно согласуется с экспериментом при  $E_0 = 0,12 \pm 0,02$  эв, что соответствует верхней границе спектра либрационных колебаний, составляющей  $\sim 0,125$  эв [17].

Это подтверждает выдвигавшееся ранее [14, 18] представление о том, что взаимодействие с фононами оказывает определяющее влияние на целый ряд свойств локального состояния электрона в кристаллическом льду и жидкой воде. Принципиально новым здесь является вывод о том, что локализация электрона вообще не происходит в случае, если энергия поляризационной ямы меньше верхней границы фононного спектра, т. е. максимальной энергии оптического фонона.

### ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛЯРОНОВ ИЗ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Как уже указывалось ранее, взаимодействие теплового электрона с ловушкой существенно только в области, соответствующей наибольшему сближению, так что оправданно считать эффективное время столкновения равным величине  $r_a/\bar{v}_e$ , где  $r_a$  — линейный размер энергетической ловушки и  $\bar{v}_e$  — скорость термолизованного электрона. Из квантовой механики известно, что если эффективное время столкновения значительно больше характеризующего квантовую систему периода  $1/\omega_{nm}$ , состояние электрона многократно осциллирует за время эффективного столкновения и вероятность перехода в конечное <sup>5</sup> состояние близка к нулю. Такого рода взаимодействия носят название адиабатических.

Легко видеть, что длительность периода взаимодействующей совокупности тепловой электрон—акцептор и, следовательно, вероятность захвата зависят от величины электронного сродства последнего. Представление о возможности захвата акцепторами сухих, т. е. не обладающих гидратной шубой электронов, было впервые четко сформулировано и обосновано кинетическими расчетами, по-видимому, Хэмиллом [19—23]. И действительно, Хант с сотр. [24], используя пикосекундную технику импульсного радиолиза, установил, что добавки многих акцепторов электронов уменьшают или даже полностью подавляют начальное оптическое поглощение  $e_{\text{гидр}}^-$ , возникающее сразу после прохождения электронного импульса длительностью  $2 \cdot 10^{-11}$  сек.

Сужение энергетической щели может также инициировать переход электрона с одного из возбужденных уровней валентной зоны в локализованное состояние. Так, например, кинетические вычисления Хэмилла [19, 21, 23] показали существование корреляции между эффективностью захвата различными акцепторами

<sup>4</sup> Используемые в расчетах значения  $G_n$  различных работ были нормированы к величине 0,8 ион/100 эв при 263°K, полученной в результате прямых электрохимических измерений [12].  
Т. е. валентное.



подвижных электронов в углеводородных стекловидных матрицах при 77°К и подавлением ими образования молекулярного водорода при радиоллизе жидкой воды. Между тем возникновение последнего может быть связано с реакцией возбужденных образований — экситонов. Гопинатаном [25] было предположено, что в течение очень коротких промежутков времени, меньших времени перескока молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , вода может рассматриваться как жесткая льдоподобная структура с большим числом дефектов. В такой структуре столкновения двух триплетных экситонов можно трактовать как возникновение стоячей волны, существующей достаточно длительное время, чтобы передать свою энергию колебательным связям молекул среды. Процесс этот завершается перестройкой внутримолекулярных связей и образованием молекулярных продуктов —  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Поскольку экситоны могут также взаимодействовать с дефектами с образованием радикалов, ионов и т. п., растворенные акцепторы, увеличивающие число дефектов и, следовательно, вероятность протекания последнего процесса, будут уменьшать выходы молекулярных продуктов в соответствии с расчетами Хэмилла.

Впервые, по-видимому, Франк [26] предположил, что тепловая флуктуация способна переводить возбужденный электрон в состояние полярона (или  $e_{\text{гидр}}^-$ ). Согласно выдвинутой им гипотезе, после поглощения кванта энергии электрон может: 1) быть термически переведен в поляронное состояние с вероятностью  $\exp(-E/kT)$ , где  $E$  — разность энергий двух уровней; 2) рекомбинировать с излучением света с вероятностью, не зависящей от температуры. Это приводит к следующему выражению для квантового выхода (сравни также [27]):

$$\eta(T) = \frac{1}{1 + A \cdot \exp(E/kT)} \quad (\text{VI.22})$$

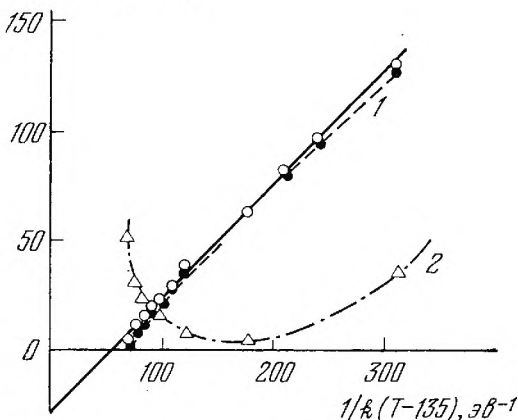
Как впервые было отмечено в работе [18], пребывание электрона в поле катионов щелочных металлов сопровождается заметным (до 13%, см. главу IV) углублением поляризационной потенциальной ямы. Это скажется в изменении величины  $E$ , характеризующей разность энергии электрона на дискретном экситонном уровне и в поляронном состоянии. Кроме того, величина  $E$ , как это вытекает из результатов многочисленных (см., например [28]) экспериментальных исследований, должна являться функцией температуры. Следствием этого, как видно из анализа выражения (VI.22), может явиться увеличение наблюдаемого выхода поляронов при охлаждении образца. Такое явление экспериментально было обнаружено в работе [29] при импульсном радиоллизе 10  $M$  раствора смеси  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$  в интервале температур 300—77°К.

При понижении температуры от 300 до 220°К вначале имеет место плавное нарастание наблюдаемого выхода  $e_{\text{гидр}}^-$  от 3,3 до 5 ион/100 эв с последующим спадом до прежних значений  $\sim 3$  в ходе дальнейшего понижения температуры. Согласно [29],

$$\frac{1,5\Delta E}{k(T-135)} + \ln\left(\frac{G_0}{G_T} - 1\right)$$

**Рис. 66.** Определение энергетических характеристик диссоциативного перехода экситон — полярон по данным работы [29]

Сплошная прямая построена по методу наименьших квадратов; 1, 2 — показывают соответственно закон изменения с температурой 1-го  $[1,5 \Delta E/k(T-135)]$  и 2-го  $[10 \ln(G_0/G_T - 1)]$  членов уравнения (VI.25)



спад этот коррелирует с полным исчезновением трансляционных перемещений молекул воды, способствующих пространственному разделению зарядов [30] при диссоциации экситона, которое имеет место при  $T=135^\circ\text{K}$ . В результате возникающих стерических затруднений в соотношении конкурирующих процессов начинают преобладать рекомбинационные явления, что выражается в соответствующем снижении детектируемого выхода локализованных электронов.

Принимая вслед за авторами работы [29] эту температуру за условный нуль температурной шкалы и учитывая сказанное выше относительно зависимости величины  $E$  от  $T$ , преобразуем выражение (VI.22) к виду:

$$G_{\pi} = \frac{G_{\text{ext}}}{1 + A \cdot \exp [E(T)/k(T-135)]} \quad (\text{VI.23})$$

Здесь  $G_{\pi}$  и  $G_{\text{ext}}$  — обозначают соответственно выход электронов, переходящих с дискретного уровня в поляронное состояние <sup>6</sup>, и первичный выход возбужденных образований (экситонов). Величина энергетического зазора  $E(T)$ , являющаяся функцией температуры образца, может быть для удобства дальнейшей обработки переписана в виде

$$E(T) = E_{300^\circ\text{K}} - \Delta E_{T^\circ\text{K}} \quad (\text{VI.24})$$

Здесь  $E_{300^\circ\text{K}}$  — ширина щели при температуре  $300^\circ\text{K}$  и  $\Delta E_{T^\circ\text{K}}$  — изменение ее величины при снижении температуры от  $300^\circ\text{K}$  до соответствующей более низкой. Значение это можно определить, используя данные о сдвиге  $E_{\lambda_{\text{max}}}$  при охлаждении образца, полученные в той же работе, поскольку  $E_{T^\circ\text{K}} = 1,5 \cdot \Delta E_{\lambda_{\text{max}}}^{T^\circ\text{K}}$  [14].

<sup>6</sup> За вычетом выхода электронов, образующихся в результате ионизации и полностью переходящих в  $e_{\text{гидр}}^-$  (см. подробно [29]), т. е.  $G_{\pi} = G_{e_{\text{гидр}}^-}^{\text{обш}} - G_{e_{\text{гидр}}^-}^{\text{ион}}$

Выделяя далее зависимость от температуры в явном виде, получаем окончательно вместо (VI.23) следующее удобное для графического решения уравнение:

$$\frac{E_{300^\circ \text{ K}}}{k(T-135)} = \frac{1,5\Delta E_{\lambda_{\text{max}}}^{T^\circ \text{ K}}}{k(T-135)} + \ln\left(\frac{G_{\text{ext}}}{G_{\text{II}}} - 1\right). \quad (\text{VI.25})$$

Как следует из рис. 66, уравнение (VI.25) удовлетворительно совпадает с экспериментом при  $G_{\text{ext}} \simeq 7$ . Это значение близко согласуется с величиной выхода экситонов, оцененной в работе [31] при анализе аномального хода индуцированной излучением электропроводности кристаллического льда.

Угловой коэффициент полученной прямой дает возможность оценить энергетические характеристики диссоциативного перехода экситон—полярон, а также энергию возбуждения электрона в экситонное состояние. Рассчитанная из анализа экспериментальных данных величина энергетического зазора при  $300^\circ \text{ K}$  составляет  $0,5 \pm 0,05$  эв. Суммируя вычисленное значение энергетического зазора с глубиной поляронной ямы при этой температуре и вычитая полученную величину из потенциала ионизации молекулы воды [32], получаем

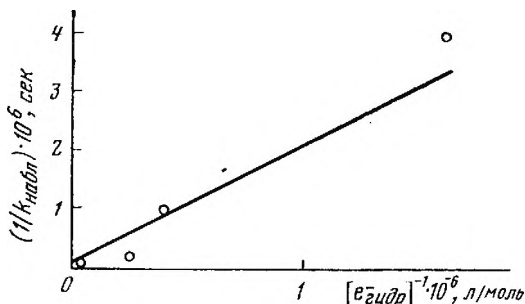
$$E_{\text{возб}} = 12,56 - (E_{300^\circ \text{ K}} + 1,5E_{\lambda_{\text{max}}}^{300^\circ \text{ K}}) = 12,56 - (0,5 + 2,74) = 9,32 \text{ эв.}$$

Рассчитанное значение близко совпадает с энергией одного из возбужденных уровней молекулы воды, приводимых в работе [33] и равного 9,2 эв, а также с одним из триплетных состояний 9,8 эв, обнаруженных экспериментально [34]. Таким образом, результаты проведенной оценки подтверждают правомочность гипотезы о том, что полярон является анионом возбужденного образования — экситона.

## КИНЕТИКА ГИБЕЛИ ПОЛЯРОНОВ В ЧИСТОЙ МАТРИЦЕ

Характерной особенностью сухого электрона является его инертность по отношению к ионам гидроксония. Это явление, первоначально обнаруженное в замороженных водных растворах [35], а также стекловидных водно-спиртовых матрицах при  $77^\circ \text{ K}$  [20], было подтверждено пикосекундными импульсными экспериментами [24]. В этой работе было установлено, что растворенные в воде ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  вплоть до высоких концентраций не оказывают влияния на начальное оптическое поглощение  $e_{\text{гидр}}^-$ . Этот факт не является удивительным в свете упоминавшегося в предыдущем разделе влияния соотношения между скоростью прохождения свободного электрона вблизи ловушки и собственной частотой перехода из свободного состояния на валентный уровень. Из всех частиц-акцепторов наибольшее значение энергии перехода имеет протон, для которого собственный период  $1/\omega_{nm} \simeq 5 \cdot$

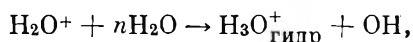
Рис. 67. Определение параметров взаимодействия  $e_{\text{гидр}}^-$  с положительными ионами при облучении чистой матрицы (концентрация гидратированного электрона берется в момент после окончания импульса)



$\cdot 10^{-17}$  сек, в то время как эффективное время с электроном много больше и составляет  $t = r_a/\bar{v}_e = 10^{-8}/\sqrt{2kT/m_e} \simeq 10^{-15}$  сек. Однако ни точных измерений вероятности захвата протоном сухих электронов, ни количественных оценок вероятности такого захвата в настоящее время не существует. Поэтому более целесообразным представляется рассмотреть некоторые аспекты захвата протоном электронов локализованных, кинетическое поведение которых противоречиво при радиоллизе кислых растворов и чистой матрицы.

По-видимому, нет принципиальных противопоказаний применимости полученной выше формулы для квантовых электронных переходов к случаю взаимодействия с участием  $e_{\text{гидр}}^-$ . Это оправдано с нашей точки зрения потому, что  $e_{\text{гидр}}^-$  является одной из возможных форм существования свободного электрона в конденсированной фазе. Выше уже говорилось, что кинетика гибели детектируемых спектрофотометрически  $e_{\text{гидр}}^-$  обнаруживает совершенно определенную зависимость от величины дозы в импульсе или от концентрации образовавшихся зарядов.

Согласно данным выполненным к настоящему времени исследований, можно утверждать, что образующаяся в результате первичной ионизации дырка достаточно быстро протонируется. Хотя полученные результаты [15, 36, 37] являются чисто кинетическими, они указывают, что за времена  $10^{-6}$  сек указанная реакция трансформации



по-видимому, завершается и во всех последующих процессах участвуют действительно гидратированные протоны  $\text{H}_3\text{O}_4^+$ . За время совместного существования  $e_{\text{гидр}}^-$  и протона вследствие квантовой природы реагирующих частиц возможно взаимодействие, носящее характер обмена свободным электроном (обмен протоном более проблематичен, хотя и не невероятен) между положительным ионом  $\text{H}_3\text{O}^+$  и поляронной квазидыркой<sup>7</sup>. Вероят-

<sup>7</sup> Или, другими словами, возникающим при сольватации электрона фиктивным зарядом диэлектрической поляризации среды.

ность того, что такой флуктуативный обмен закончится гибелью  $e_{\text{гидр}}^-$ , может быть определена из экспериментальных данных авторов, а также работ [13, 38, 39]. Результаты графической обработки этих данных представлены на рис. 67. Из углового коэффициента наклона прямой рассчитываем величину  $\alpha\beta = 6,4 \cdot 10^{10}$ , а величина отрезка на оси ординат даст значение постоянной распада квазिवозбужденного состояния  $\beta = 5,6 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$ .

Следует особо подчеркнуть, что эти величины заметно различаются с рассчитанными на основании результатов измерений кинетики гибели  $e_{\text{гидр}}^-$  в растворах  $\text{HClO}_4$  (см. рис. 55). В этом случае, когда концентрация добавленных протонов была существенно выше концентрации  $e_{\text{гидр}}^-$ , константа скорости распада квазिवозбужденного комплекса ( $\text{H}_3\text{O}_{\text{гидр}}^+ \dots e_{\text{гидр}}^-$ ) выше и составляет  $\beta = 3,5 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$  (величина  $\alpha\beta = 2,4 \cdot 10^{10} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ ). Это значение близко совпадает с результатом расчета вероятности захвата  $e_{\text{гидр}}^-$  протонами по формуле (VI.12). Действительно,

$$P = \frac{\omega}{(137)^3} \simeq \frac{10 \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}}{2,6 \cdot 10^6 \cdot 1,05 \cdot 10^{-27}} \simeq 6 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}.$$

Здесь величина  $\omega$  соответствует квантовому переходу электрона из локализованного состояния на низший валентный уровень атома водорода. Относительно причин полученного расхождения в настоящее время вряд ли можно сказать что-либо определенное. Ответ на этот вопрос требует дальнейших исследований.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. M. Samuel, J. L. Magee. J. Chem. Phys., **21**, 1080 (1953).
2. J. L. Magee. Proc. Sympos. on Very Early Effects (Buenos Aires, 1970). Ed. W. Helman et al. University of Notre Dame (USA), 1970, p. 1.
3. С. И. Пекар. Исследования по электронной теории кристаллов. М.— Л., ГИТТЛ, 1951.
4. В. Н. Богомолов, Е. Н. Кудинов, Д. Н. Мирлин, Ю. А. Фирсов. ФТТ, **9**, 2077 (1967).
5. А. С. Давыдов. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1965.
6. Р. Фейнман, Р. Лейтон, Л. Сендс. Фейнмановские лекции по физике. М., «Мир», 1966.
7. А. Н. Ахиезер, В. Б. Берестецкий. Квантовая электродинамика. М., Гостехиздат, 1953.
8. V. N. Shubin, V. A. Zhigunov, V. I. Zolotarevsky, P. I. Dolin. Nature, **202**, 1002 (1966).
9. G. Nilsson, H. C. Christensen, J. Fenger, P. Pagsberg, S. O. Nielsen. ACS Advance in Chem., **81**, 71 (1968).
10. I. A. Taub, K. Eiben. J. Chem. Phys., **49**, 2499 (1968).
11. G. Nilsson, H. C. Christensen, P. Pagsberg, S. O. Nielsen. J. Phys. Chem., **76**, 1000 (1972).
12. Ю. И. Шаранин, В. Н. Шубин, П. И. Долин. ДАН СССР, **195**, 896 (1970).
13. G. A. Kenney, D. C. Walker. J. Chem. Phys., **50**, 4074 (1969).

14. В. Н. Шубин, С. А. Кабакчи. Теория и методы радиационной химии воды. М., «Наука», 1969.
15. V. N. Shubin, Yu. I. Sharanin, T. E. Pernikova., G. A. Vinogradov. J. Phys. Chem., **76**, 3776 (1972).
16. L. D. Landau. Sowet. Phys., **3**, 664 (1933).
17. J. E. Bertie, E. Whalley. J. Chem. Phys., **40**, 1637 (1964).
18. V. M. Biakov, Yu. I. Sharanin, V. N. Shubin. Ber. Bunsen Ges., **75**, 678 (1971).
19. W. H. Hamill. J. Phys. Chem., **49**, 2446 (1968).
20. T. Sawai, W. H. Hamill. J. Phys. Chem., **73**, 2750 (1969).
21. W. H. Hamill. J. Phys. Chem., **73**, 1341 (1969).
22. J. A. Leone, W. H. Hamill. J. Chem. Phys., **49**, 5304 (1969).
23. T. Sawai, W. H. Hamill. J. Phys. Chem., **74**, 3914 (1970).
24. M. J. Bronskill, R. K. Wolff, J. W. Hunt. J. Chem. Phys., **53**, 4201, 4211 (1970).
25. C. Gopinathan. Proc. Chem. Sympos. Chandigarh, **2**, 196 (1969).
26. J. Frank. Цит. по: Р. Ливингстон. Сб. «Радиобиология». М., ИЛ, 1955, стр. 70.
27. N. F. Mott. Proc. Roy. Soc., **167**, 384 (1938).
28. А. К. Лукаев. Сольватированный электрон в радиационной химии. М., «Наука», 1969.
29. D. Baxton, S. Kattel, F. Dainton. Trans. Faraday Soc., **67**, 687 (1971).
30. Е. Колдин. Быстрые реакции в растворах. М., «Мир», 1966.
31. Yu. I. Sharanin, V. N. Shubin, T. E. Pernikova, V. I. Zolotarevski, P. I. Dolin. Nature, Phys. Sci., **234**, 14 (1971).
32. W. C. Price. J. Chem. Phys., **4**, 149 (1936).
33. C. J. Hochanadel. Comparative Effects of Radiation. Eds M. Burton et al. New York—London, 1960, p. 151.
34. A. Kuperman. J. Phys. Chem., **76**, 3750 (1972).
35. D. M. Brown, F. S. Dainton. Trans. Faraday Soc., **62**, 1139 (1966).
36. К. Н. Schmidt, S. M. Ander. J. Phys. Chem., **73**, 2846 (1969).
37. С. А. Кабакчи, Л. И. Кудряшов, Л. Т. Бугаенко. Международн. ж. радиац. физ. и хим., **2**, 187 (1970).
38. J. P. Keene. Radiat. Res., Suppl., **4**, 22 (1964).
39. С. А. Брусенцева. Химия высоких энергий, **4**, 377 (1970).



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕМАТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

Одним из методов идентификации короткоживущих заряженных частиц, возникающих под действием излучения, является метод импульсного радиолиза в электрическом поле. Сущность его заключается в том, что под действием поля заряженные частицы, возникающие при радиолизе, попадая на электроды регистрирующей ячейки, вносят тот или иной вклад в наведенную электропроводность в зависимости от их концентрации и подвижности. С помощью этого метода можно измерить как радиационно-химический выход этих частиц, константы скоростей реакций, в которые они вступают, так и их кинематические характеристики, например подвижность.

Трудность метода заключается в том, что в отличие от спектрофотометрических измерений здесь наблюдаются сразу все заряженные частицы и разделение их наталкивается на различные принципиальные трудности. Первая попытка регистрации короткоживущих частиц методом импульсного радиолиза в статическом электрическом поле была осуществлена Шмидтом и Баком [1], которые проводили свои опыты на жидкой воде.

В работе использовалась кварцевая ячейка, в которую были впаяны электроды из платиновой фольги. Облучение осуществлялось импульсами электронов 4 мксек с энергией 15 Мэв. На рис. 68 показан типичный вид сигнала, полученного авторами [1]. Ими было принято, что содержание кислорода в растворе составляет  $10^{-6}$  М. Результаты обрабатывались на ЭВМ, и было получено наилучшее совпадение расчетов с экспериментом, если принять, что подвижность ( $u$ ) гидратированного электрона равна  $1,84 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/в·сек. Для определения параметров короткоживущих частиц, возникающих при облучении, необходимо составить уравнения, в которые входят подвижности, выходы частиц и константы скоростей реакций, в которые они вступают.

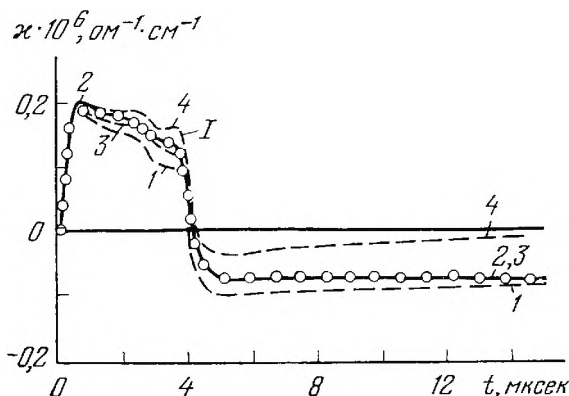
Вывод уравнений, позволяющих произвести идентификацию заряженных частиц, начнем с простейшего случая (довольно часто встречающегося на практике), а именно следующего: под действием излучения в среде возникают два быстрых иона противоположного знака, подвижность же остальных ионов гораздо меньше, и их вкладом в электропроводность можно пренебречь.

**Рис. 68.** Изменение электропроводности  $\kappa$  в щелочном растворе в результате прохождения импульса электронов ( $I$  — конец импульса)

Точки — экспериментальные данные; расчетные кривые получены при следующих параметрах:

Кривая  $\kappa$ ,  $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$   $\text{CO}_2 \cdot 10^8, \text{М}$

1	175	1
2	185	1
3	185	1]
4	185	0



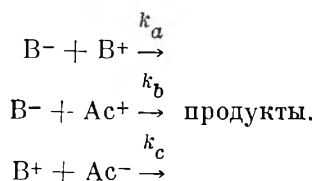
Различными авторами было показано, что эта схема применима к радиолizu воды [1, 2], различных типов органических соединений [3], аммиака [4], для некоторых случаев радиолiza льда [5] и т. д. Она получила название двухзарядовой модели радиолiza.

### ВЫВОД УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КОРОТКОЖИВУЩИХ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ (ДУХЗАРЯДОВАЯ МОДЕЛЬ)

Вывод уравнений, определяющих зависимость наведенной излучением электропроводности от времени, тесно переплетается с задачей о кинетическом расчете предложенной химической модели. В общем случае, если число наиболее реакционноспособных подвижных частиц больше трех, система уравнений их гибели допускает только очень сложные аналитические решения, которые затрудняют обсчет полученных экспериментальных кривых.

Машинный же расчет можно производить, принимая заранее те или иные значения констант выходов, подвижностей и т. д. Как уже указывалось Алленом [6], при соответственном наборе этих величин эксперимент может удовлетворить любая выбранная схема. Поэтому рациональнее приближенно получить аналитические выражения для указанных зависимостей. Предположим, что частицы радиолiza могут вступать как в реакции между собой, так и с растворенными внутри образца акцепторами, роль которых могут выполнять также «темновые» носители тока.

Обозначим через  $B^+$  и  $B^-$  заряженные короткоживущие частицы, возникающие при действии импульса излучения на данную систему, а через  $Ac^-$  и  $Ac^+$  соответственно их акцепторы. Тогда реализуется следующая схема:



Соответствующая этой схеме система уравнений гибели короткоживущих продуктов имеет вид:

$$\frac{d[B^+]}{dt} = -k_a[B^+][B^-] - k_c[B^+][Ac^-],$$

$$\frac{d[B^-]}{dt} = -k_a[B^+][B^-] - k_b[B^-][Ac^+].$$

Решение ее в общем виде приводит к весьма сложным выражениям, затрудняет определение подвижностей и других параметров по экспериментальным результатам. Поэтому опыты удобнее проводить в следующих интервалах доз за импульс: 1) когда

$$k_a[B^+][B^-] \gg k_c[B^+][Ac^-],$$

$$k_a[B^+][B^-] \gg k_b[B^-][Ac^+],$$

реализуется случай больших доз, и в системе уравнений можно пренебречь реакциями с участием акцепторов по сравнению с рекомбинационными процессами; 2) когда

$$k_a[B^+][B^-] \ll k_c[B^+][Ac^-],$$

$$k_a[B^+][B^-] \ll k_b[B^-][Ac^+],$$

реализуется случай малых доз, когда можно пренебречь рекомбинацией, а реакции с акцептором считать псевдомономолекулярными. Преимущества и недостатки обоих этих случаев будут описаны ниже.

Варьацией дозы за импульс мы можем достигнуть двух предельных случаев: 1) когда реакции рекомбинации доминируют над реакциями с акцепторами; 2) обратный случай.

Первый случай может быть достигнут при больших дозах в импульсе (большой концентрации короткоживущих частиц), второй случай реализуется, когда доза за импульс мала.

Рассмотрим процессы, протекающие в веществе, помещенном в электрическом поле с напряженностью  $E$ . Рассмотрим одномерную задачу, выбрав за координату ось, перпендикулярную поверхности электродов. Допустим, что электроды находятся в точках  $x=0$  и  $x=l$ , так что облучаемое вещество находится в области  $0 \leq x \leq l$ . Для импульсов облучения длительностью  $10^{-6}$  сек в системе устанавливается гомогенность, т. е. начальная концентрация активных частиц не зависит от  $x$ . Начальный момент времени выбираем сразу после конца импульса. Пусть концентрация образованных импульсом носителей тока много больше, чем темновая концентрация собственных носителей. Под действием приложенного поля индуцированные заряды будут двигаться к электродам и одновременно часть из них рекомбинирует в объеме. Рассмотрим, например, движение положительных зарядов, образовавшихся в точке  $x$  (рис. 69).

При своем движении к электроду они будут рекомбинировать с зарядами другого знака, пока не встретятся с задним фронтом

последних (пунктирные линии  $AA'$  и  $BB'$ ) (диффузионным размытием фронтов пренебрегаем). Обозначим точку встречи нашего заряда с фронтом через  $x_0$  и через  $v_{\pm}$  — скорости ионов обоих знаков, причем  $v_{\pm} = u_{\pm} E$  ( $u_{\pm}$  — подвижность ионов). За время  $t$  фронт отрицательных ионов пройдет расстояние  $l - x_0$ , а положительный заряд — расстояние  $x - x_0$ . Тогда для отрицательных зарядов будет справедливо

$$v_- t = l - x_0, \quad (\text{VII.1})$$

для положительных зарядов

$$v_+ t = x_0 - x. \quad (\text{VII.2})$$

Комбинируя эти равенства, можно получить координату точки встречи, а также время, в течение которого происходит рекомбинация

$$x_0 = \frac{lv_+ + xv_-}{v_+ + v_-}, \quad t \simeq \frac{l - x}{v_+ + v_-}. \quad (\text{VII.3})$$

Распределение концентраций заряженных частиц при  $t > 0$  можно показать на рис. 70. Поскольку в рекомбинационном объеме, ограниченном на рисунке линиями  $AA'$  и  $BB'$ , концентрации частиц обоих знаков одинаковы, можно записать

$$dc_+/dt = -k_R c_+ c_- = -k_R c_+^2.$$

Интегрируя это выражение, получим

$$c_+(t) = c_0 / (1 + k_R c_0 t). \quad (\text{VII.4})$$

Рис. 69. Распределение концентраций носителей тока после импульса

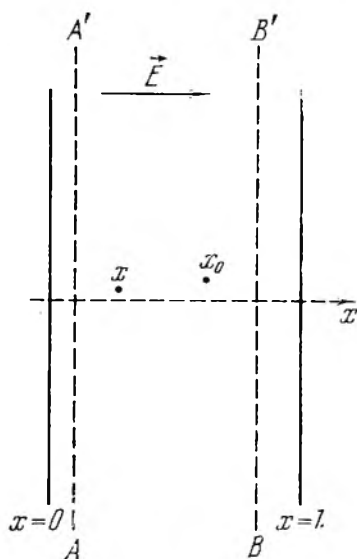
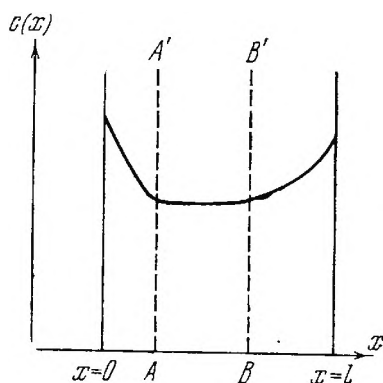


Рис. 70. Распределение заряженных частиц по объему после окончания импульса излучения



Здесь переменная  $t$  — время, в течение которого частица находится в рекомбинационном объеме. Естественно, что это время зависит от того, в какой точке родилась частица под действием импульса. Введем функцию  $P(x)$  — вероятность того, что частица, родившаяся в точке  $x$  в момент  $t=0$ , избежала рекомбинации. Тогда, комбинируя (VII.3) и (VII.4), получим

$$P(x) = \frac{1}{1 + k_R c_0 (l - x)/(v_+ + v_-)} \quad (\text{VII.5})$$

Сказанное эквивалентно тому, что в поставленной задаче можно вообще исключить процесс рекомбинации и одновременно заменить реальное гомогенное распределение зарядов в начальный момент времени распределением, даваемым формулой (VII.5). Найдем теперь число зарядов, пришедших на электрод за время от 0 до  $t$ . Очевидно, что за это время на электрод приходят все заряды, находившиеся между точками  $x=l$  и  $x=l - v_+ t$ :

$$c_+(t)|_{x=l} = \int_{l-v_+t}^l c_0 P(x) dx = \frac{v_+ + v_-}{k_R} \ln \left( \frac{k_R c_0 v_+ t}{v_+ + v_-} + 1 \right) \quad (\text{VII.6})$$

Отсюда можно найти ток, обусловленный движением этих зарядов:

$$I_+ = qS \frac{dc_+(t)}{dt} \Big|_l = \frac{SEqc_0 v_+}{[k_R c_0 v_+ t/(v_+ + v_-)] + 1} \quad (\text{VII.7})$$

где  $q$  — элементарный заряд;  $S$  — площадь электродов;  $E$  — напряженность электрического поля;  $u_{\pm}$  — подвижность зарядов.

Аналогично можно найти выражение для тока отрицательных зарядов:

$$I_- = \frac{SEqc_0 u_-}{[k_R c_0 u_- t/(u_+ + u_-)] + 1} \quad (\text{VII.8})$$

Полный ток равен сумме этих токов:

$$I = I_+ + I_- = I_0 \left( \frac{1}{k_R c_0 t + 1 + \alpha} + \frac{1}{k_R c_0 t + 1 + 1/\alpha} \right) \quad (\text{VII.9})$$

Здесь  $\alpha = u_+/u_-$  — безразмерная величина;  $I_0$  — величина тока в начальный момент времени:

$$I_0 = SEqc_0 (u_+ + u_-) \quad (\text{VII.10})$$

Из анализа уравнения (VII.9) видно, что оно инвариантно относительно замены  $u_+$  на  $u_-$ , т. е. при этих условиях принципиально невозможно разделить подвижности зарядов разных знаков, а можно найти только их симметричные комбинации (например,  $u_+ + u_-$  или  $u_+ u_-$ ).

Из приведенных выше рассуждений вытекает, что для вывода зависимости наведенной электропроводности от времени необходимо сначала записать и решить кинетическую схему (см. стр. 127) гибели короткоживущих частиц. В двухзарядовой модели решение не представляет труда. Но если учесть и другие за-

ряженные частицы, то решение резко затрудняется. Рассмотрим следующий пример: в жидкой воде и в кристаллическом льду наиболее подвижными частицами являются  $H^+$ ,  $e_{гидр}^-$ ,  $OH^-$ . Кинетические уравнения можно записать в виде:

$$\begin{aligned} d[H^+]/dt &= -k_{13}[H^+][e_{гидр}^-] - k_{39}[H^+][OH^-], \\ d[e_{гидр}^-]/dt &= -k_{13}[H^+][e_{гидр}^-], \\ d[OH^-]/dt &= -k_{39}[H^+][OH^-]. \end{aligned} \quad (VII.11)$$

Вычитая из первого уравнения второе и третье, получаем уравнение электронейтральности (первый интеграл системы):

$$\frac{d}{dt} ([H^+] - [e_{гидр}^-] - [OH^-]) = 0. \quad (VII.12)$$

Из начального условия  $[H^+]_0 = [e_{гидр}^-]_0 + [OH^-]_0$  получим

$$[H^+]_t = [e_{гидр}^-]_t + [OH^-]_t.$$

Уравнения системы (VII.11) удобнее переписать в безразмерных переменных, обозначив:

$$X = \frac{[H^+]_t}{[H^+]_0}, \quad Y = \frac{[e_{гидр}^-]_t}{[e_{гидр}^-]_0}, \quad Z = \frac{[OH^-]_t}{[OH^-]_0},$$

тогда, учитывая условие электронейтральности, записанное в виде

$$X[H^+]_0 = Y[e_{гидр}^-]_0 + Z[OH^-]_0,$$

получим систему из двух уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dY}{dt} &= -k_{13}Y(Y[e_{гидр}^-]_0 + Z[OH^-]_0), \\ \frac{dZ}{dt} &= -k_{39}Z(Y[e_{гидр}^-]_0 + Z[OH^-]_0). \end{aligned} \quad (VII.13)$$

Учитывая, что  $dY/dt = (dY/dZ)(dZ/dt)$ , получим  $dY/dZ = (k_{13}/k_{39})(Y/Z)$ . Решая это уравнение с начальным условием  $Y_0 = Z_0 = 1$  при  $t = 0$ , получим второй интеграл  $Y = Z^{(k_{13}/k_{39})}$ . Решение системы сводится к интегралу вида:

$$\int \frac{dZ}{[e_{гидр}^-]_0 Z^{k_{13}/k_{39}+1} + [OH^-]_0 Z^2} = -\int k_{39} dt, \quad (VII.14)$$

который в общем случае не имеет простых аналитических решений. Таким образом, видно, что добавление в рассматриваемую схему только одной частицы привело к очень сложному виду решения. В случае жидкой воды (или льда) все же можно в некотором приближении получить зависимость концентраций  $[H^+]$ ,  $[e_{гидр}^-]$ ,  $[OH^-]$  от времени.

Из [7] известно, что  $G_{OH^-} \ll G_{e_{гидр}^-}$ ,  $k_{39} \gg k_{13}^*$  ( $k_{13} \sim 10^{10}$ ,  $k_{39} \sim 10^{13}$  л/моль·сек), следовательно, учитывая то, что при  $t > 0$   $Z(t) < 1$ , можно в левой части (VII.14) пренебречь чле-



ном  $[\text{OH}^-]_0 Z^2$  по сравнению с  $[e_{\text{гидр}}^-]_0 Z^{k_{13}/k_{39}+1}$ . В результате решение для  $[\text{OH}^-]$  трансформируется к виду:

$$[\text{OH}^-]_t = \frac{[\text{OH}^-]_0}{(1 + k_{39} [e_{\text{гидр}}^-]_0 t)^{k_{13}/k_{39}}} . \quad (\text{VII.15})$$

Для гидратированного электрона

$$[e_{\text{гидр}}^-]_t = \frac{[e_{\text{гидр}}^-]_0}{(1 + k_{39} [e_{\text{гидр}}^-]_0 t)} . \quad (\text{VII.16})$$

Предложенным выше методом можно также рассмотреть задачу, часто встречающуюся в радиолизе органических соединений, когда один ион (или радикал) вступает в реакции с остальными частицами, возникающими при радиолизе, которые между собой не реагируют или взаимодействуют с гораздо меньшими скоростями. Такой наиболее реакционноспособной частицей в радиолизе органических соединений является сольватированный электрон. Система уравнений гибели короткоживущих частиц имеет в этом случае следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{d[e_{\text{сольв}}^-]}{dt} &= -k_{X_1} [e_{\text{сольв}}^-] [X_1] - k_{X_2} [e_{\text{сольв}}^-] [X_2] - \dots - k_{X_n} [e_{\text{сольв}}^-] [X_n], \\ \frac{d[X_1]}{dt} &= -k_{X_1} [e_{\text{сольв}}^-] [X_1], \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{d[X_n]}{dt} &= -k_{X_n} [e_{\text{сольв}}^-] [X_n]. \end{aligned} \quad (\text{VII.17})$$

Перепишем систему в безразмерных переменных  $X_i = [X_i]_0 X_i$ ,  $[e_{\text{сольв}}^-] = [e_{\text{сольв}}^-]_0 Y_i$ :

$$\begin{aligned} \frac{dY}{dt} &= -k_{X_1} [X_1]_0 X_1 Y - k_{X_2} [X_2]_0 X_2 Y - \dots - k_{X_n} [X_n]_0 X_n Y, \\ \frac{dX_1}{dt} &= -k_{X_1} [e_{\text{сольв}}^-]_0 X_1 Y, \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{dX_n}{dt} &= -k_{X_n} [e_{\text{сольв}}^-]_0 X_n Y. \end{aligned}$$

Аналогично предыдущему рассмотрению нашу систему можно переписать в виде:

$$\begin{aligned} [e_{\text{сольв}}^-]_0 Y &= \sum_{i=1}^n [X_i]_0 X_i \text{ (уравнение материального баланса),} \\ \frac{dX_1}{dX_2} &= \frac{k_{X_1}}{k_{X_2}} \frac{X_1}{X_2}, \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{dX_1}{dX_n} &= \frac{k_{X_1}}{k_{X_n}} \frac{X_1}{X_n}. \end{aligned} \quad (\text{VII.18})$$

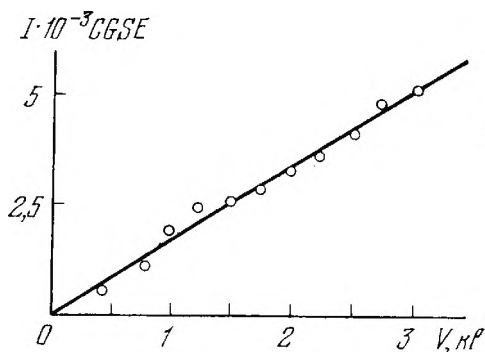


Рис. 71. Зависимость начального тока в ячейке от напряжения между электродами

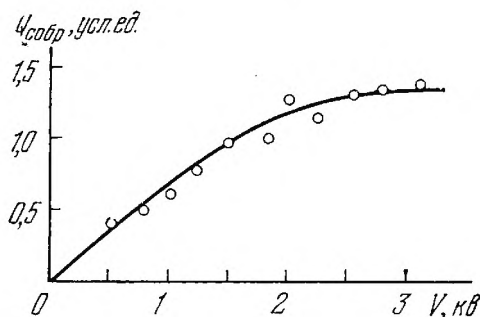


Рис. 72. Зависимость собранного на электроды заряда от напряжения на ячейке

Последовательно интегрируя, получим систему алгебраических уравнений вида

$$X_i = X_1^{k_{X_i}/k_{X_1}}. \quad (\text{VII.19})$$

Помимо определения подвижности с помощью метода импульсного радиолиза в электрическом поле можно определить и типичные радиационно-химические параметры облученных систем, например константы скоростей реакций, в которые вступают короткоживущие частицы, и их радиационно-химический выход.

Выход можно определить следующим образом: площадь под кривой зависимости силы тока от времени представляет суммарный заряд, собранный на электродах:

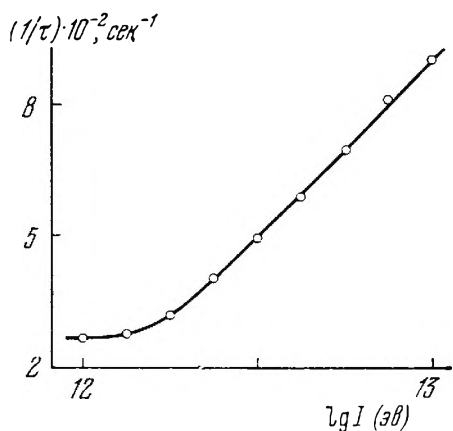
$$Q_{\text{собр}} = \int_0^{\tau_1} I_+(t) dt + \int_0^{\tau_2} I_-(t) dt = \frac{2I_0}{k_R c_0} \ln \left( \frac{k_R c_0 l}{(u_+ + u_-) E} + 1 \right). \quad (\text{VII.20})$$

Здесь  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — времена пробега соответственно положительной и отрицательной частицами расстояния  $l$ , равного зазору конденсатора. Из этого выражения видно, что при  $E \rightarrow \infty$

$$\lim_{E \rightarrow \infty} Q_{\text{собр}} = 2Vq c_0, \quad \text{[(VII.21)}]$$

где  $V$  — объем образца. Зная этот предел, можно вычислить начальную концентрацию зарядов, а далее по известной поглощенной дозе найти суммарный радиационный выход зарядов.

В экспериментах, описанных в работе [5], была проведена экспериментальная проверка выведенных выше уравнений. На рис. 71 показана линейная зависимость между начальным током в образце льда, облученном импульсом 2,5 мксек тормозного рентгеновского излучения, и напряженностью электрического поля, приложенного к ячейке. Зная тангенс угла наклона этой прямой,



**Рис. 73.** Зависимость обратного времени полуспада тока от дозы за импульс

удалось оценить величину произведения, оказавшуюся равной  $8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} / 100 \text{ эв}$ . Рис. 72 иллюстрирует зависимость собранного на электроды заряда от напряженности поля. Из рисунка видно, что начиная с некоторого значения напряженности поля собранный заряд перестает от нее зависеть. Напряжение на электродах, при котором наступает насыщение, существенно зависит от дозы за импульс. Этот факт можно объяснить тем, что для наступления насыщения (т. е. практически полного попадания индуцированных зарядов на электрод) необходимо, чтобы характерное время реакций, ведущих к гибели зарядов  $\tau = 1/kc_0$ , было больше времени пролета зарядов в межэлектродном пространстве:  $\tau = l/ue$ . Отсюда  $E_{кр} = kc_0 l/u$ , как видно, растет с увеличением дозы за импульс. Тот факт, что при дозах  $\sim 10^{12} \text{ эв/см}^3$  эта зависимость нарушается ( $E_{кр}$  не зависит от дозы) (рис. 73), объясняется тем, что реакция рекомбинации в этой области доз за импульс становится менее быстрой по сравнению с фоновыми реакциями, т. е. псевдомономолекулярными реакциями короткоживущих частиц с темновыми носителями тока. У этих реакций зависимость времени полуспада от дозы за импульс отсутствует.

Рассчитанный в работе [5] радиационный выход оказался равным  $0,8 \text{ ион}/100 \text{ эв}$  при  $263^\circ \text{ К}$ , что совпадает с найденным значением в опытах по спектрофотометрической регистрации, описанных в [7, 8].

В результате этих экспериментов удастся оценить величину суммы подвижностей положительного и отрицательного заряда:  $u_+ + u_- = 0,1 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ . Как уже указывалось ранее, в случае высоких доз, когда основной реакцией является рекомбинация, принципиально невозможно разделить подвижности носителей; однако в случае малых доз за импульс, когда наиболее быстрыми являются реакции с фоновыми носителями, разделение подвижностей возможно. Продемонстрируем это снова для случая кристаллического льда. Стационарная концентрация темновых носителей во льду при  $263^\circ \text{ К}$  равна  $1,4 \cdot 10^{-10} \text{ М}$  [9]. При дозе в импульсе

$\sim 10^{12}$  эв/см<sup>3</sup> концентрация носителей становится  $< 10^{-10}$  М. Темновыми носителями являются  $\overline{\text{H}}^+$  и  $\overline{\text{OH}}^-$ , причем можно показать, что при наложении электрического поля  $\sim 10^4$  в/см их концентрация не изменяется. При импульсном облучении рождаются  $e_{\text{гидр}}^-$  и  $\text{H}^+$ . В системе в основном протекают следующие реакции:



Расчет зависимости тока от времени для этого случая аналогичен приведенному выше:

$$I = SEqco [u_+ \exp(-k_{39}t) + u_- \exp(-k_{13}t)]. \quad (\text{VII.22})$$

Здесь  $k_{13}$  и  $k_{39}$  — константы скоростей указанных выше псевдомономолекулярных реакций (13) и (39). В уравнении (VII.22)  $\text{H}^+$  и  $e_{\text{гидр}}^-$  входят в неинвариантных комбинациях, т. е. уравнение несимметрично относительно замены  $u_+$  на  $u_-$ . Следовательно, экспериментально можно определить истинные значения подвижностей.

Обозначим через  $\tau$  время, в течение которого величина наведенного тока падает до половины своего максимального значения; для  $\alpha = u_+/u_-$  будет справедливо вытекающее из (VII.22) после несложных алгебраических преобразований следующее равенство:

$$\alpha = \frac{2 \exp(-k_{13}\tau) - 1}{[1 - 2 \exp(-k_{39}\tau)]}. \quad (\text{VII.23})$$

Найденное в экспериментах [5] значение  $\alpha$  при 263° К оказалось равным 5, что приводит к следующим значениям подвижностей.

$$u_+ = 8,3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}, \quad u_- = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}.$$

Как уже указывалось выше, знание численного значения величины подвижности является важной характеристикой для идентификации заряженных частиц, возникающих при облучении. Помимо точного ответа на вопрос о природе частиц, можно определить, каким образом они двигаются по веществу (непрерывно или перескоками).

Начнем с положительно заряженной частицы. Здесь выбор невелик: это либо  $\text{H}_2\text{O}^+$ , либо  $\text{H}^+$ . Но из данных [10] время жизни  $\text{H}_2\text{O}^+$  очень мало (гораздо меньше, чем  $10^{-3}$  сек, как наблюдалось в эксперименте), а, кроме того, коэффициент диффузии  $\text{H}_2\text{O}^+$  близок к коэффициенту самодиффузии воды, который (в пересчете на подвижность) гораздо меньше найденной нами величины. Следовательно, это протон? Для ответа на этот вопрос нужно сравнить найденную нами подвижность с литературными данными. Классическими опытами по определению кинетических параметров наиболее быстрых частиц во льду были опыты Айгена и де Майер

[11]. Для определения подвижностей частиц и их концентраций они использовали следующую систему уравнений:

$$dc_i/dt = \text{div } \Phi_i + (dc_i/dt)_{\text{хим}}. \quad (\text{VII.24})$$

Здесь  $\Phi_i = -D_i \text{grad } c_i - z_i c_0 u_i \text{ grad } \varphi$ ;  $D_i$  — коэффициент диффузии частиц  $i$ -го сорта;  $u_i$  и  $c_i$  — соответственно их подвижность и концентрация;  $\varphi$  — электрический потенциал, приложенный ко льду;

$$(dc_i/dt)_{\text{хим}} = k_d c^{+-} - k_R c^+ c^-, \quad (\text{VII.25})$$

где  $k_R$  и  $k_d$  — константы рекомбинации и диссоциации. Для связи потенциала с концентрациями зарядов использовалось уравнение Пуассона

$$\text{div grad } \Psi = (4\pi/\epsilon) N_L l_0 (z^+ c^+ + z^- c^-). \quad (\text{VII.26})$$

Авторы [11] отыскивали стационарные состояния в высоких полях, где можно пренебречь диффузионными константами. Рассматривался случай температурного скачка и релаксации системы при включении и выключении поля. При приближенном решении приведенных выше уравнений были получены кривые, которые сравнивались с экспериментом. В результате сопоставления авторы [10] пришли к выводу, что скорость диссоциации во льду на много порядков меньше, чем в жидкой воде. Из предположения, что в этом случае для количественных расчетов нужно брать высокочастотную диэлектрическую проницаемость ( $-5,9$  при  $263^\circ\text{K}$ ), сумма подвижностей заряженных частиц во льду оказалась в 40 раз большей, чем в воде. Разделив подвижности, они получили для протона аномально большую (по сравнению с другими ионами) величину  $u_{\text{H}^+} = 7,9 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ .

Как видим, эта величина очень близка к значению, полученному в [5] методом импульсного радиолиза. Используя это обстоятельство, а также результаты работы [12], где из кинетических данных по константам скоростей реакций следовало, что наиболее быстро протекает реакция гидратированного электрона с протоном, можем отождествить положительный заряд с протоном.

Очень ценной характеристикой для выяснения характера движения частицы через вещество является температурная зависимость подвижности. К сожалению, методом импульсного радиолиза эта зависимость не исследовалась, поскольку, как указывалось выше, эксперименты должны проводиться при малых дозах за импульс, а понижение температуры ведет к резкому (сильнее, чем экспонента!) уменьшению выхода, т. е. амплитуды сигнала, а следовательно, к ухудшению соотношения сигнал—шум.

В качестве механизма движения протона Бьеррумом [9] предложен перенос от молекулы к молекуле через систему водородных мостиков, которые во льду, в отличие от воды, упорядочены. Благодаря этому перенос протона на большие расстояния (поряд-

ка нескольких водородных связей) происходит со скоростью, которая превышает нормальную скорость обмена ионов в кристалле на несколько порядков. В воде скорость переноса определяется временем образования мостиков.

Этот механизм движения протона во льду подвергся критике в работе [13]. По мнению автора, при движении  $\text{H}_3\text{O}^+$  к  $\text{H}_2\text{O}$  в системе Н-связей требуется существенная электронная перестройка обеих участвующих в эстафете структурных единиц, так как они структурно отличны. В силу этого отличия предполагается, что ион  $\text{H}_3\text{O}^+$  выпадает из решетки льда и двигается по гексагональным пустотам.

Экспериментально измеренный температурный ход зависимости подвижности протона показал [14], что она падает с ростом температуры; это означает, что если энергия активации и не равна нулю, то во всяком случае она мала ( $E_a < kT$ ).

Оценки работы [15] дают верхнюю границу  $E_a \sim 1$  ккал/моль. В работах [16, 17] было предположено, что перенос протона во льду происходит посредством данного механизма. Электропроводность оценивалась в приближении слабой связи. Однако взаимодействие протонов с фононами в случае льда [18] не является малым. Ширина протонной зоны по оценкам работы [19] составляет  $10^{-15}$  эрг, а средняя энергия связи протонов с фононами  $\sim 10^{-14}$  эрг.

Кроме того, из экспериментов по эффекту Холла [20] следует, что протон может находиться в свободном состоянии за  $\tau = 4,2 \cdot 10^{-12}$  сек. Отсюда, учитывая значение подвижности, можно оценить длину свободного пробега, оказавшуюся равной 2,78 Å. В этом случае законность использования уравнения Больцмана для расчета коэффициентов переноса вызывает сомнение.

В работе [21] подвижность протона во льду оценена на основе полуклассического приближения. Так же как и в [9], предполагается, что лишний протон присоединяется к молекуле воды, образуя ион  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Движение лишнего протона представляет собой переход одного из трех протонов через потенциальный барьер, соответствующий водородной связи, на другую молекулу воды. Все три протона при этом эквивалентны, и переход может произойти при благоприятной ориентации одного из них по отношению к соседней молекуле воды. Уровни энергии протона на узле расщепляются в зону. Глубина ямы достаточно велика,  $U \cong 0,315 \cdot 10^{-11}$  эрг, так что образующиеся зоны, во всяком случае первые, узки. При этом внутризонные переходы при взаимодействии с протонами дают малый вклад, и динамические свойства протона определяются междузонными переходами. В качестве потенциала протона на узле автор [21] выбрал кривую Морзе

$$U(x) = U(0) [\exp(-2Lx) - 2\exp(-Lx)], \quad (\text{VII.27})$$

где  $L = \sqrt{m\omega^2/2U_0}$ ;  $m$  — масса протона;  $\omega$  — частота протона в



потенциальной яме, равная  $7,04 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1}$ . Ширина протонной зоны оценивалась по методу сильной связи [21] с учетом только ближайших соседей. Выражение для протонной проводимости получилось в виде

$$\sigma = (\sqrt{\pi}/2) (n_0/N) (el)^2 B_0 E_a^{-1/2} (kT)^{-3/2} [(B_1 + B_0) \sqrt{2} \exp(-E_a/8kT) - (B_1 - B_0) \sqrt{3/2} \exp(-3E_a/2kT)]. \quad (\text{VII.28})$$

Здесь  $B_1$  и  $B_0$  — интегралы перекрытия, равные соответственно  $8 \cdot 10^{-14}$  и  $0,6 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}$ . Вычисленная энергия активации оказалась равной  $2 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}$ . Вследствие этого активационные экспоненты не оказывают существенного влияния на температурный ход подвижности (так как они равны  $\sim 1$ ). Вычисленная при  $-10^\circ \text{C}$  подвижность протона оказалась равной  $9 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ .



Рис. 74. Зависимость от времени наведенной электропроводности (1) и оптический сигнал (2) гидратированного электрона

Из сказанного выше вытекает, что найденная экспериментально подвижность положительно заряженной частицы во льду близка к подвижности протона, что является еще одним серьезным аргументом в пользу окончательной идентификации данной частицы. Следовательно, опыты по измерению наведенной электропроводности дали независимый от оптических измерений результат, с помощью которого можно установить природу изучаемого объекта.

Но как уже указывалось ранее, электрические эксперименты не свободны и от недостатков, к которым можно отнести большое число частиц, наблюдаемых сразу. Отчасти избежать этого можно, проводя совместные оптико-электрические измерения, как это было сделано в [22]. В этих опытах одновременно наблюдали за поведением полосы оптического поглощения, приписываемой гидратированному электрону, и за изменением электропроводности кристалла льда после действия импульса электронов с дозой  $10^{16} - 10^{17} \text{ эв/см}^3$ .

Характерный вид токового сигнала показан на рис. 74 сплошной линией. Пунктирная кривая изображает спад интенсивности

оптического поглощения гидратированного электрона. Как видно из рисунка, на первом этапе оба сигнала совпадают, что говорит о тождественности реакций, ведущих к гибели оптического поглощения и к уменьшению наведенной электропроводности системы. Это является прямым доказательством того, что отрицательной коротко живущей частицей является во льду гидратированный электрон.

Как же движется электрон во льду? Ответ на этот вопрос можно попытаться найти, исходя из численного значения его подвижности. Один из возможных механизмов движения был предложен Пекаром [23]. Характер движения электрона по веществу представляется как перемещение квазичастицы эффективной массы  $M$ , испытывающей редкие столкновения с фононами. Эффективная масса движущегося полярона

$$M = \frac{c}{4\pi} \int \left( \frac{\partial D(\psi_0)}{\partial x} \right)^2 d\tau. \quad (\text{VII.29})$$

Сам автор указывает, что единственная разница между зонной теорией и поляронной (в этом варианте) заключается в том, что в зонной теории под эффективной массой движущегося полярона следовало бы понимать не  $M$ , а  $\mu$  — эффективную массу зонного электрона. В поляронной же теории следует использовать  $M$  — эффективную массу полярона, которая может значительно (в сотни раз) превышать  $\mu$ . Численное значение подвижности у Пекара определяется выражением

$$u = e\tau/M, \quad (\text{VII.30})$$

где  $\tau$  — время свободного пробега полярона. Исходя из пекаровской аппроксимации волновой функции эффективную массу можно записать как

$$M = 9,08 \cdot 10^3 (\mu/m)^3 C_0^3 C_2(r). \quad (\text{VII.31})$$

Здесь  $C_0$  и  $C_2$  — нулевой и второй члены разложения  $C(\omega_k)$  по степеням  $\omega_k$

$$C(\omega_k) = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon(\omega_k)}. \quad (\text{VII.32})$$

Автором было показано, что для широкого типа веществ выполняется соотношение  $C_2 = C_0/\omega_0$ , где  $\omega_0$  — предельная частота поляризационных колебаний. Подсчитанная для случая воды эффективная масса полярона оказалась равной

$$M/m = 6 \cdot 10^3. \quad (\text{VII.33})$$

Оценка  $\tau$  затруднена тем обстоятельством, что это время зависит от конкретного механизма рассеяния, который нам не известен. Однако это затруднение можно обойти следующим образом. Зная численное значение подвижности, можно подсчитать  $\tau$  во льду или в воде; далее, зная  $\tau$ , можно найти среднюю скорость

полярона между столкновениями

$$\bar{v} = eE\tau/2M, \quad (\text{VII.34})$$

и затем по формуле  $l = \bar{v}\tau$  найти длину свободного пробега. В случае воды  $\tau \sim 3 \cdot 10^{-14}$  сек и  $\bar{v} = 10$  см/сек, что приводит к значению  $l = 3 \cdot 10^{-13}$  см. Это говорит о том, что если полярон в воде, имея подвижность  $\sim 10^{-3} - 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/в·сек, будет двигаться указанным выше способом, то он обязан претерпевать соударения через каждый  $3 \cdot 10^{-13}$  см, т. е. на расстояний, гораздо меньшем постоянной решетки. Следовательно, указанный механизм движения, по всей вероятности, неприменим к описанию кинематических свойств гидратированного электрона.

Принципиально новый подход при описании кинетических свойств полярона малого радиуса был предложен Фирсовым [24]. Само понятие полярона малого радиуса ввел Тябликов [25]. Фрелих и Сьюэлл [25а] обсуждали вопрос о построении кинетической теории в условиях, когда подвижность носителей тока мала и уравнение Больцмана не применимо. Для определения вида уравнений, которые должны быть основой новой теории, была предложена новая методика, которая основана на формуле Кубо [26]. Строгая постановка задачи по методу матрицы плотности с использованием формулы Кубо дана в работах Ланг и Фирсова [27], Фирсова [28] и Кудинова и Фирсова [29]. При этом было сформулировано новое транспортное уравнение (вместо уравнения Больцмана) и получены новые выражения для кинетических коэффициентов.

Неприменимость уравнения Больцмана приводит к качественно новому характеру описания движения полярона. В этом случае неприменимы понятия «эффективной массы движущегося полярона» и «время между соударениями». Электрон двигается либо по узкой поляронной зоне, либо перескакивая с узла на узел, причем время перескока меньше времени пребывания на узле. Выражение для подвижности представляется в виде:

$$\mu = \mu_0 F, \quad (\text{VII.35})$$

где  $\mu_0 = ea^2/\hbar$ , а  $F$  — сложная функция, включающая температуру, энергию активации движения полярона, частоту поляризационных фононов и константу связи электронов с решеткой.

Поскольку оптические свойства полярона определяются только видом потенциальной ямы «покоящегося» полярона, то они обязаны быть идентичными для случая полярона большого и малого радиусов. Сказанное приводит к представлению, что свойства спектра гидратированного электрона, рассмотренные в [30] с точки зрения пекаровского полярона, описываются и теорией полярона малого радиуса.

Критерием применимости теории полярона сильной связи является относительно большое значение константы электрон-фо-

нонной связи, определяемое выражением

$$\zeta = \frac{e^2}{2a_0\hbar\omega} \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \sqrt{\frac{\mu}{m}}. \quad (\text{VII.36})$$

Теория применима, если эта величина существенно больше единицы. Константу связи можно записать в виде

$$\zeta = 3,85 \sqrt{E_0/2\hbar\omega_0}, \quad (\text{VII.37})$$

где  $E_0$  — энергия электронного  $1s - 2p$ -перехода в поляронной потенциальной яме. Для случая кристаллического льда значение  $\zeta=10$ . Это позволяет считать оправданным применимость теории полярона малого радиуса.

Для выбора возможных механизмов движения полярона необходимо оценить  $T_0$  — температуру перехода от узкозонного механизма к перескоковому:

$$kT_0 = \hbar\omega_0/2 \ln \zeta.$$

При  $\hbar\omega_0=0,05$  эв значение  $T_0=130^\circ\text{K}$ . Поскольку изложенные выше эксперименты проводились в температурном интервале  $203 \leq T \leq 263^\circ\text{K}$ , что существенно выше критической температуры, представляется возможным найти значение подвижности из выражения

$$u = \frac{ea^2}{\hbar} \frac{\hbar\omega_0}{kT} \frac{\tau_z}{2\pi} f(\eta_2) \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (\text{VII.38})$$

Экспериментально измеренная величина подвижности электрона при  $T=263^\circ\text{K}$  позволяет сравнить значение энергии активации, вычисленное из формулы (VII.38), с ожидаемым из расчета по данным оптических экспериментов. Уравнение (VII.38) удовлетворительно описывает эксперимент при значении энергии активации  $E_a=0,2$  эв, что несколько меньше следующего из спектрофотометрических измерений  $E_a \sim 0,25$  эв. Подобный факт был обнаружен также и при определении указанных величин на кристалле рутила [31]. Измеренная из спектра поглощения электрона энергия активации оказалась равной 0,2 эв, в то время как энергия активации подвижности  $E_a \sim 0,15$  эв.

### ОПТИКО-ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА

Для окончательного ответа на вопрос о природе оптически активной частицы в облученном льду проводилась параллельная регистрация спада, вызванного импульсом оптического поглощения на длинах волн  $\sim 700$  нм, приписываемая гидратированному электрону, и изменения электропроводности кристалла после импульса электронов с дозой  $10^{16} - 10^{17}$  эв/см<sup>3</sup> за импульс.

Характерный вид токового сигнала показан на рис. 74 сплошной линией. Пунктирная кривая изображает оптический сигнал

гидратированного электрона. Из этого рисунка видно, что на начальном участке оба указанных сигнала совпадают. Это говорит о тождественности реакций, ведущих к спаду оптического поглощения и к уменьшению наведенной электропроводности системы. Однако по истечении 20—50 *мксек* после конца импульса синхронность сигналов исчезает. Оптический сигнал электрона (кривая 2) монотонно стремится к нулю, в то время как электропроводность системы неожиданно увеличивается (участок *bc* на рис. 74), проходит через максимум, после чего постепенно снижается. Отсюда можно заключить, что в случае больших доз за импульс невозможно пользоваться двухзарядовой моделью радиоллиза, которая в любом случае не может привести к возрастанию тока.

Опыты, проводившиеся с варьированием напряжения, поданного на ячейку, показали пропорциональный рост всех частей токового сигнала. Произведение суммы подвижностей заряженных частиц на их выход оказалось таким же, как и в случае действия рентгеновского излучения. Выход зарядов описанным выше методом определить невозможно по двум причинам: 1) из-за высокой концентрации зарядов практически невозможно создать такие поля, в которых частицы, не рекомбинируя, попадают на электрод; 2) в рассматриваемом случае площадь под токовой кривой по смыслу представляет собой собранный на электроды заряд, возникающий как непосредственно под действием излучения, так и в результате превращений в облученной системе, на что указывает участок возрастания электропроводности. Под выходом же понимается число зарядов, образовавшихся в образце, непосредственно под пучком.

Опыты, проводившиеся при варьировании дозы за импульс, выяснили пропорциональное изменение индуцированного сигнала. Но если на первом участке *ab* (см. рис. 74) характерное время спада сигнала зависело от дозы, что свидетельствовало о бимолекулярном характере реакций, вызывающих данный спад, то на участке *cd* это время оставалось постоянным при изменении дозы, что говорит о явном отклонении от бимолекулярности. Указанный факт позволит впоследствии предсказать некоторые свойства возбужденных состояний.

Весьма интересными оказались результаты опытов по температурной зависимости индуцированной излучением электропроводности. С понижением температуры интенсивность всплеска тока уменьшается, и наконец при  $T \sim 240^\circ \text{K}$  он пропадает вовсе. Фиксируемый при этой температуре сигнал показан на рис. 75. Дальнейшее уменьшение температуры не приводит к изменению формы сигнала, который разделен на два резко различных участка: быстрый, связанный с гидратированным электроном, и медленный с временем полуспада  $\sim 5$  *мксек*, не зависящий от дозы.

Проводились эксперименты с неструктурированными образцами льда, которые получались при резком замораживании воды.

В этом случае не получалось чистого монокристалла: в образце возникали внутренние дислокации и нарушения периодичности структуры. В этом случае вне зависимости от температуры исследуемого образца форма сигнала совпадала с показанной на рис. 75. При изменении напряженности поля и дозы за импульс сигнал ведет себя так же, как и в описанном выше случае, но характерного всплеска электропроводности не наблюдается.

Как и в случае исследований с тормозным рентгеновским из-



лучением проводились эксперименты с добавками  $10^{-6}$ — $10^{-4}$  М и КОН и  $\text{HClO}_4$ . Видимого изменения формы сигнала не наблюдалось, несмотря на то что концентрация акцепторов должна была превышать концентрацию продуктов радиолиза. В этом случае время спада электропроводности (или оптической плотности) не должно было зависеть от дозы за импульс, так как реакции, приводящие к гибели частиц, должны были носить псевдомономолекулярный характер. В эксперименте же наблюдалось обратное. Это, по всей вероятности, говорит о вытеснении указанных примесей из структуры льда.

При добавлении  $10^{-2}$  М HF электрический сигнал получился такой же формы, как и в неструктурированном льду, т. е. отсутствовала область увеличения электропроводности. Характерное время спада оптического сигнала электрона становилось меньше, так как константа скорости реакции 1-го порядка должна линейно расти с ростом концентрации акцептора

$$k_{\text{I}} = k_{\text{II}} [\text{Ac}]. \quad (\text{VII.39})$$

Спад электропроводности на начальном участке переставал зависеть от дозы за импульс. Характерное время на втором участке также не зависело от дозы.



## ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ЛЬДА

Результаты, полученные в экспериментах, где доза в импульсе составляла  $10^{16} - 10^{17}$  эв/см<sup>3</sup>, не могут быть описаны двухзарядовой моделью радиолиза воды. Увеличение электропроводности на участке *bc* (см. рис. 74) вызвано тем, что с течением времени возрастает  $\Sigma \bar{u}_i c_i(t)$  [32], где  $u_i$  и  $c_i$  соответственно подвижности и концентрации заряженных частиц. Следовательно, ток через ячейку может расти по двум причинам:

1) если в результате химических реакций происходит трансформация менее подвижных частиц в более подвижные, т. е. если в системе протекают реакции типа



причем подвижности частиц, стоящих в правой части равенства, больше, чем подвижности частиц, стоящих в левой части;

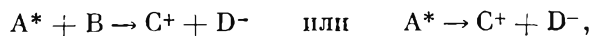
2) если после импульса излучения происходит конкуренция между гибелью заряженных частиц в результате химических реакций и их рождением из незаряженных молекул или комплексов.

Из изложенных выше результатов, а также из результатов работы [11] следует, что наиболее подвижными частицами во льду являются  $H^+$ ,  $e_{\text{гидр}}^-$  и  $OH^-$ . Исходя из синхронности спада токовой кривой и спада оптического поглощения можно предположить, что гибель наиболее подвижной частицы (протона) и гибель гидратированного электрона происходит в результате протекания реакции

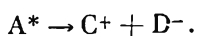


которая ведет к исчезновению наиболее подвижных частиц, возникающих при радиолизе. Быстрые частицы являются наиболее реакционноспособными, следовательно, константа равновесия этой реакции сильно смещена в сторону их гибели и первое из приведенных выше предположений для случая кристаллического льда является маловероятным.

Следовательно, рост электропроводности, видимо, объясняется не трансформацией зарядов, а ростом их концентрации в указанный промежуток времени. Можно постулировать, что в образце протекают реакции типа:



где  $A$  и  $B$  — продукты радиолиза. Как будет показано ниже, в первом случае спад электропроводности на участке *cd* (см. рис. 74) должен носить бимолекулярный характер, а во втором случае — мономолекулярный. Полученная в эксперименте независимость времени полуспада тока от дозы за импульс указывает на протекание реакций типа

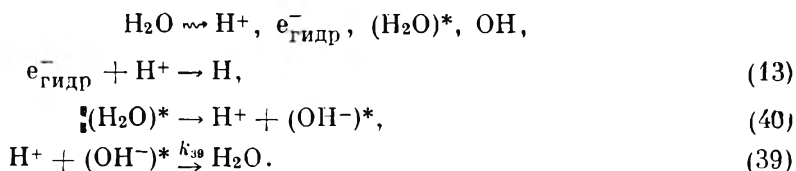


Из рис. 74 видно, что оптическая плотность (или концентрация) гидратированного электрона за время  $\sim 100\text{--}200$  мксек после конца импульса не возрастает, подобно электропроводности, а, напротив, монотонно стремится к нулю. Следовательно, распад возбужденного состояния не приводит к появлению электрона, а поскольку кроме него единственными подвижными заряженными частицами являются  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , можно предположить, что последние возникают в результате диссоциации



Вопрос о роли возбужденных состояний и механизмах переноса возбуждений является одним из актуальных вопросов радиационной химии и физики. Возбужденные молекулы могут появляться непосредственно в результате прямого действия излучения, когда передаваемая молекуле энергия меньше потенциала ионизации данного вещества. Могут они также появляться при вторичных химических реакциях, например при возвращении выбитого излучением электрона к материнскому иону. При довольно сильном перекрывании электронных орбит, как это и наблюдается во льду, электронное возбуждение не принадлежит какой-либо отдельной молекуле воды, а распространяется на кристалл или область кристалла в целом.

Попытаемся оценить концентрацию возбужденных молекул, которые впоследствии распадаются на  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Схема, описывающая возникновение и превращение заряженных частиц радиолиза, предполагается в виде:



Соответствующая этой схеме система уравнений имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{d[e_{\text{гидр}}^-]}{dt} &= -k_{13}[e_{\text{гидр}}^-][\text{H}^+], \\ \frac{d[(\text{H}_2\text{O})^*]}{dt} &= -k_{40}(\text{H}_2\text{O})^*, \quad (\text{VII.40}) \\ \frac{d[\text{H}^+]}{dt} &= -k_{13}[e_{\text{гидр}}^-][\text{H}^+] + k_{40}[(\text{H}_2\text{O})^*] - k_{39}^*[\text{H}^+][(\text{OH}^-)^*], \\ \frac{d[(\text{OH}^-)^*]}{dt} &= k_{40}[(\text{H}_2\text{O})^*] - k_{39}^*[\text{H}^+][(\text{OH}^-)^*]. \end{aligned}$$

Начальными условиями этой системы являются:

$$[e_{\text{гидр}}^-]_{t=0} = [\text{H}^+]_{t=0} = [e_{\text{гидр}}^-]_0; \quad [(\text{H}_2\text{O})^*]_{t=0} = [\text{H}_2\text{O}^*]_0.$$

В соответствии с этой схемой минимум тока (точка *b*, см. рис. 74) будет наблюдаться, когда скорость гибели зарядов по реакциям

(13) и (39) будет равна скорости возникновения по реакции (40). Максимум (точка *c*) наблюдается при равенстве скоростей реакций (40) и (39). Полученную систему уравнений можно упростить, приняв во внимание, что реакция (13) протекает настолько быстро, что за эти времена остальные реакции не идут, поэтому токовая кривая определяется уравнением

$$d [e_{\text{гидр}}^-]/dt = -k_{13} [e_{\text{гидр}}^-] [H^+] \quad (\text{VII.41})$$

при начальных условиях  $[e_{\text{гидр}}^-]_{t=0} = [H^+]_{t=0} = [e_{\text{гидр}}^-]_0$ . В свою очередь при  $t \gg 10$  мксек реакция (13) отсутствует и процессы превращения заряженных частиц описываются следующей системой:

$$d [(H_2O)^*]/dt = -k_{40} [(H_2O)^*],$$

$$d [H^+]/dt = d [(OH^-)^*]/dt = k_{40} [(H_2O)^*] - k_{39}^* [H^+] [(OH^-)^*] \quad (\text{VII.42})$$

с начальными условиями  $[H^+]_{t=0} = [(OH^-)^*]_{t=0} = 0$ ,  $[(H_2O)^*]_{t=0} = [(H_2O)^*]_0$ . Из первого уравнения (VII.42) находим

$$[(H_2O)^*]_t = [(H_2O)^*]_0 \exp(-k_{40}t). \quad (\text{VII.43})$$

Учитывая при этом условие электронейтральности, которое в рассматриваемые времена имеет вид

$$[H^+]_t = [(OH^-)^*]_t, \quad (\text{VII.44})$$

можно для иона водорода записать

$$d [H^+]/dt = k_{40} [(H_2O)^*]_0 \exp(-k_{40}t) - k_{39}^* [H^+]_t. \quad (\text{VII.45})$$

В результате получим уравнение Рикатти, которое заменой

$$[H^+] = (1/k_{39}^*) (d\varphi/dt) \quad (\text{VII.46})$$

можно трансформировать к следующему виду:

$$d^2\varphi/dt^2 = k_{40}k_{39}^* [(H_2O)^*]_0 \exp(-k_{40}t) \varphi. \quad (\text{VII.47})$$

Делая замену независимой переменной

$$\sigma = 2 \left( \frac{[(H_2O)^*] k_{39}^*}{k_{40}} \right)^{1/2} \cdot \exp \left( -\frac{1}{2} k_{40}t \right), \quad (\text{VII.48})$$

приходим к уравнению Бесселя

$$\frac{d^2\varphi}{d\sigma^2} + \frac{1}{\sigma} \frac{d\varphi}{d\sigma} - \varphi = 0. \quad (\text{VII.49})$$

Решение его выражается через функции Бесселя мнимого аргумента  $\mathcal{Y}$ ; делая обратные замены, получаем решение уравнения (VII.45), соответствующее начальным условиям в виде

$$[H^+]_{\sigma} = \frac{k_{40}}{k_{39}^*} \frac{\mathcal{Y}_1(\sigma) - \beta \mathcal{K}_1(\sigma)}{\mathcal{Y}_0(\sigma) + \beta \mathcal{K}_0(\sigma)}. \quad (\text{VII.50})$$

Из решения видно, что в аргумент Бесселевой функции время входит только в комбинации с константой распада возбужденных молекул, т. е. именно последней определяется характер спада токовой кривой на участке  $cd$  (см. рис. 74). Сказанное эквивалентно тому, что время спада тока на этом участке не должно зависеть от дозы за импульс, в полном согласии с результатами экспериментальных определений. Используя токовую кривую рис. 74, можно оценить константу распада возбужденных молекул. Действительно, обозначив через  $\tau_1$  время полуспада тока на участке  $cd$ , имеем  $k_{40} = f(\tau_1) = 4 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$ . С помощью полученных значений оценим начальную концентрацию возбужденных молекул и одновременно проверим правильность выбранной нами схемы. Пусть ток в момент времени  $t$  принимает экстремальное значение, такое, что

$$\left. \frac{dI}{dt} \right|_{t=\tau_0} = \frac{d \sum u_i c_i(t)}{dt} = 0. \quad (\text{VII.51})$$

В нашем случае это уравнение будет выглядеть так:

$$\left. \frac{dI}{dt} \right|_{t=\tau} = \frac{d(u_{\text{H}^+} [\text{H}^+] + u_{(\text{OH}^-)^*} [(\text{OH}^-)^*])}{dt} \Big|_{t=\tau} = 0. \quad (\text{VII.52})$$

Воспользовавшись условием электронейтральности  $[\text{H}^+]_t = [(\text{OH}^-)^*]_t$  и полученным ранее соотношением между подвижностями  $u_{\text{OH}^-} = 1/5 u_{\text{H}^+}$ , находим

$$\frac{dI}{dt} = \frac{d([ \text{H}^+ ] u_{\text{H}^+} + 0,2 u_{\text{H}^+} [(\text{OH}^-)^*])}{dt} = 1,2 u_{\text{H}^+} \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = 0, \quad (\text{VII.53})$$

отсюда  $d[\text{H}^+]/dt = 0$  при  $t = \tau$ . Следовательно, в момент наступления максимума электропроводности концентрация ионов водорода не меняется. Тогда, используя третье уравнение кинетической схемы (VII.40) получаем

$$\left. \frac{d[\text{H}^+]}{dt} \right|_{t=\tau} = k_{40} [(\text{H}_2\text{O})^*]_0 \exp(-k_{40}\tau) - k_{39}^* [\text{H}^+]_\tau^2 = 0. \quad (\text{VII.54})$$

Отсюда начальная концентрация возбужденных молекул

$$[(\text{H}_2\text{O})^*]_0 = \frac{k_{39}^* [\text{H}^+]_\tau^2}{[k_{40} \exp(-k_{40}\tau)]}. \quad (\text{VII.55})$$

Концентрацию  $[\text{H}^+]_{t=\tau}$  можно оценить из соотношения амплитуд сигнала при  $t=0$  и  $t=\tau$  следующим образом:

$$\frac{I_0}{I_\tau} = \frac{[e_{\text{гидр}}^-]_0 (u_{\text{H}^+} + u_{e_{\text{гидр}}^-})}{[\text{H}^+]_\tau (u_{\text{H}^+} + u_{(\text{OH}^-)^*})} \simeq \frac{[e_{\text{гидр}}^-]_0}{[\text{H}^+]_\tau},$$

$$[\text{H}^+]_\tau \simeq [e_{\text{гидр}}^-]_0 (I_\tau/I_0). \quad (\text{VII.56})$$

При  $T = 263^\circ \text{K}$  отношение  $I_0/I_\tau \sim 8 \div 9$ , это приводит к значению

$$G_{(\text{H}_2\text{O})^*} \approx (6 \div 8) G_{e_{\text{гидр}}^-}. \quad (\text{VII.57})$$

Если бы все эти возбужденные молекулы образовывались путем возврата выбитого электрона к материнскому иону, то на первичную ионизацию потребовалось бы  $(6 \div 8) \cdot 13 \sim 100$  эв и больше, что невозможно. Следовательно, большая часть возбуждений, по всей вероятности, рождается непосредственно под пучком с переходом электрона в возбужденное состояние. Исходя из относительно большого времени жизни возбуждений, можно предположить, что здесь имеют место триплетные возбужденные состояния, подробно обсужденные в [18]. Эти экситонные комплексы могут дезактивироваться несколькими путями:

- 1) лишняя энергия может высветиться в виде  $\gamma$ -кванта, и молекула переходит в основное состояние;
- 2) избыток энергии передается на внутренние колебательные степени свободы, что ведет к распаду молекулы на два иона или два радикала;
- 3) энергия может передаваться примеси или дефектам кристалла.

В результате проведенных экспериментов можно считать, что второй механизм играет большую роль при дезактивации возбуждений в чистых кристаллах. Это, по всей вероятности, связано с конечным временем передачи энергии возбуждения колебательным степеням свободы молекулы. По мере же увеличения числа дефектов или концентрации примеси возрастает вероятность передачи энергии этим нарушениям структуры, причем вероятность эта, как показали опыты, не зависит от конкретного вида дефекта. То, что подобное образование является экситоном, т. е. коллективным возбуждением электрона в кристаллической решетке, подтверждается опытами Шмидта [1]. Измеряя наведенную излучением электропроводность в жидкой воде, автор не получил участка возрастания тока, что говорит о малой роли дезактивации возбуждений по указанному механизму в жидкостях.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. H. Schmidt, W. L. Buck. Science, **151**, 70 (1966).
2. E. J. Hart, J. W. Boag. J. Amer. Chem. Soc., **48**, 4090 (1962).
3. А. А. Черненко, Э. Г. Винклер. ДАН СССР, **195**, 1131 (1970).
4. Г. И. Хайкин, В. А. Жигунов, П. И. Долин. Химия высоких энергий, **6**, 149 (1972).
5. Ю. И. Шаранин, В. Н. Шубин, П. И. Долин. ДАН СССР, **195**, 806 (1970).
6. А. О. Аллен. Радиационная химия воды и водных растворов. Перев. с англ. под ред. П. И. Долина. М., Атомиздат, 1963.
7. K. H. Schmidt, S. M. Ander. J. Phys. Chem., **75**, 2845 (1969).
8. В. Н. Шубин. Докт. дисс. М., Ин-т электрохимии АН СССР, 1970.
9. N. Bjerrum. Science, **115**, 385 (1952).
10. В. Л. Тальрозе, Е. А. Франкевич. ЖФХ, **34**, 2713 (1960).
11. M. Eigen, L. De Meier. Proc. Roy. Soc., **A247**, 505 (1958).
12. G. Beck. Intern. J. Radiat. Phys. Chem., **1**, 361 (1969).
13. Т. Н. Зацепина. ЖСХ, **10**, 211 (1969).
14. M. Eigen, L. De Malter. Proc. Roy. Soc., **247**, 501 (1958).

15. *K. Riehl*. Festkörperprobleme, Bd. 4. Braunschweig, Vieweg Sohn, 1966.
16. *P. Gosar*. Phys. Status Solidi, **3**, 931 (1963).
17. *K. Riehl*. Phys. Status Solidi, **4**, 675 (1964).
18. *J. Mittal*. Nature, Phys. Sci., **230**, 160 (1970).
19. *P. Bakes*. J. Chem. Phys., **25**, 381 (1956).
20. *P. Bulmer, K. Riehl*. Solid State Communs, **4**, 447 (1966).
21. *A. K. Кубарев*. Докт. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1970.
22. *Yu. I. Sharanin, W. N. Shubin, T. E. Pernikova, V. I. Zolotarevski, P. I. Dolin*. Nature, Phys. Sci., **234**, 15 (1971).
23. *С. И. Пекар*. Исследования по электронной теории кристаллов. М.— Л., ГИТТЛ, 1951.
24. *Ю. А. Фирсов, И. Г. Ланг*. ЖЭТФ, **43**, 1843(1962).
25. *С. В. Тябликов*. ЖЭТФ, **22**, 325(1952).
- 25a. *H. Fröhlich, G. Sevell*. Proc. Phys. Soc., **14**, 643 (1959).
26. *R. Kubo*. J. Phys. Soc. Japan, **12**, 570 (1957).
27. *И. Г. Ланг, Ю. А. Фирсов*. ФТТ, **5**, 2799 (1963).
28. *Ю. А. Фирсов*, ФТТ, **5**, 2149 (1963).
29. *Е. К. Кудинов, Ю. А. Фирсов*. ЖЭТФ, **47**, 601(1964).
30. *V. M. Biakov, Ju. I. Sharanin, V. N. Shubin*. Ber. Bunsen Ges., **75**, 678 (1971).
31. *В. Н. Богомолов, Е. Н. Кудинов, Ю. А. Фирсов*. ФТТ, **9**, 3175(1967).
32. *А. А. Черненко, Э. Г. Винклер*. ДАН СССР, **195**, 650(1970).



## ГЛАВА VIII

# РАДИОЛИЗ В ПОЛЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

Весь предыдущий материал по исследованию кинетики радиационных процессов был основан на непосредственном измерении быстро меняющейся во времени концентрации продуктов радиолиза, генерированных действием одиночного электронного импульса. В химической кинетике помимо методов, в основу которых положено однократное изменение какого-либо внешнего параметра (например температуры, давления и т. п.) существует целая группа релаксационных методов, основанных на периодическом инициировании неравновесного состояния в стабильной системе (возмущение равновесия). Действие такого возмущения зависит от состояния между временем протекания реакции и периодом или частотой возмущений.

Суть метода состоит в том, что при изменении определенных параметров, в которых варьируется интенсивность источника и его период, можно по усредненным по времени выходам продуктов определить абсолютные кинетические характеристики исследуемой системы. При этом весьма существенно с точки зрения постановки эксперимента, что достаточно варьировать только одну из указанных величин — период или интенсивность [1,2].

### Периодическое излучение — последовательность импульсов прямоугольной формы

На рис. 76 приведены изменения концентрации радикальных  $R$  и стабильных  $S$  продуктов радиолиза при облучении в поле стационарного, импульсного и прерывистого (осциллирующего) источника. После того как в систему подано достаточное число импульсов, прирост концентрации  $\Delta R$  радикалов будет мал по сравнению с уже имеющейся концентрацией  $[R]$  — устанавливается квазистационарное состояние по радикалам. В работах [3,4] показано, что квазистационарная концентрация радикалов в поле периодического источника зависит от его параметров: мощности дозы и периода. Причем установившаяся при действии на систему усредненной по периоду мощности дозы  $\langle I \rangle$  квазистационарная концентрация радикалов  $\langle \bar{R} \rangle$  оказывается меньше

стационарной концентрации  $R$ , устанавливающейся при действии на систему непрерывного излучения с  $I = \langle I \rangle$ :

$$\langle \bar{R} \rangle = R [1 - f(\langle I \rangle; T; \gamma; \Pi)], \quad (\text{VIII.1})$$

где  $I$  — интенсивность излучения;  $T$  — период источника;  $\Pi$  — форма импульса. Сначала рассмотрим общую теорию нахождения абсолютных констант скоростей в поле периодического источника.

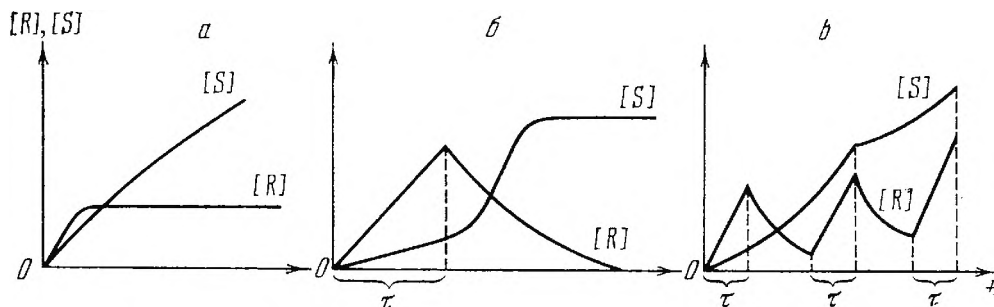


Рис. 76. Изменение радикальных  $R$  и стабильных  $S$  продуктов радиолиза в поле стационарного (а), импульсного (б) и периодического (в) источников

Во многих случаях систему уравнений химической кинетики при наличии зависящего от времени внешнего источника периодического излучения можно записать следующим образом:

$$\frac{dc_{\kappa}}{dt} = \sum_{i,j=1}^N k_{ij}^{(\kappa)} c_i c_j + I_{\kappa}(t), \quad (\text{VIII.2})$$

где

$$I_{\kappa}(t) = G_{\kappa} I(t). \quad (\text{VIII.3})$$

При достаточно малом (по сравнению с характерным временем отбора проб) периоде источника  $T$  наблюдения за изменением состава системы ведутся по средним значениям концентраций стабильных продуктов. В работе [1] рассмотрен вывод (с помощью метода усреднения) системы, которая позволяет исследовать «сдвиг» средних концентраций при изменении параметров источника. Система имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\kappa}}{dt} = & \sum_{i,j=1}^N k_{ij}^{(\kappa)} c_i c_j + \langle I_{\kappa}(t) \rangle + \sum_{i=1}^N k_{ii}^{(\kappa)} \langle \tilde{I}^2(t) \rangle + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N k_{ij}^{(\kappa)} \langle \tilde{I}_i(t) \tilde{I}_j(t) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{VIII.4})$$

Здесь  $c_i$  и  $c_j$  — усредненные концентрации;  $\langle I_{\kappa}(t) \rangle$  — усредненная по периоду мощность дозы, помноженная на выход радикалов;

$\langle \tilde{I}(t) \rangle$  — некоторая функция от параметров источника. Система уравнений, описывающая радиолиз в поле периодического излучения, отличается от обычных систем кинетических уравнений для случая непрерывного источника наличием членов

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N k_i^{(\kappa)} k_j^{(\kappa)} \langle \tilde{I}_i(t) \tilde{I}_j(t) \rangle; \quad \sum_{i=1}^N k_{ii}^{(\kappa)} \langle \tilde{I}^2(t) \rangle. \quad (\text{VIII.5})$$

Система уравнений (VIII.4) может служить модельной схемой при решении вопроса о том, в какие уравнения необходимо включать члены вида (VIII.5), а в какие нет. Несмотря на то что в случае каждой радиационно-химической системы подход к решению этого вопроса должен быть индивидуальным, по виду членов типа (VIII.5) можно сделать общие замечания об эффектах, вызывающих их появление в уравнениях химической кинетики. Очевидно, что эти члены появляются в уравнениях для радикалов, которые могут рекомбинировать и рождаются при действии на систему излучения, а не во вторичных реакциях. Из системы (VIII.4) видно, что в том случае, если в системе нет рекомбинационных процессов или рекомбинируют вторичные радикалы, эффекта периодического источника (явления сдвига средних концентраций) не будет.

При выводе системы уравнений (VIII.4) предполагалось выполнение неравенства

$$T \sqrt{k_{\max} I_{\max}} \approx 1, \quad (\text{VIII.6})$$

где  $T$  — период источника;  $I_{\max} = \max I_{\kappa}(t)$ ;  $k_{\max}$  — константа скорости самой быстрой реакции в системе. Являющееся по своему смыслу условием применимости метода выражение (VIII.6) можно сформулировать следующим образом: период источника  $T$  должен быть по величине порядка характерного времени  $1/\sqrt{k I_{\max}}$  рассматриваемой реакции. Физически это должно означать, что метод применим только в том случае, если 1) за время импульса не успевает установиться стационарное состояние по радикалам, иначе имеем случай непрерывного радиолиза (см. рис. 76, а); 2) время жизни радикала превышает период затемнения.

Как уже говорилось, величина  $\langle \tilde{I}(t) \rangle$  зависит от формы импульса, усредненной мощности дозы и скважности источника. Для импульсов прямоугольной формы получено [1]

$$\langle \tilde{I}^2(t) \rangle = G_R^2 \langle I^2 \rangle T^2 \gamma^2 / 12 (1 + \gamma)^2. \quad (\text{VIII.7})$$

Поясним на примере простой системы возможность определения абсолютных констант с помощью изложенного метода. Предположим, что в системе протекают реакции



В условиях периодического излучения с импульсами прямоугольной формы будем измерять расход вещества В. Усредненную систему, описывающую кинетику радиолиза, можно представить следующим образом:

$$d[\bar{R}]/dt = G_R \langle I \rangle - k_{3*} [\bar{R}^2] - k_{3*} \frac{G_R^2 \langle I^2 \rangle T^2 \gamma^2}{12 (1 + \gamma)^2}, \quad (\text{VIII.8})$$

$$d[\bar{B}]/dt = -k_{2*} [\bar{B}] [\bar{R}], \quad (\text{VIII.9})$$

где  $\langle I \rangle$  — усредненная мощность дозы. Из уравнения (VIII.4) видно, что поведение средних концентраций при периодическом источнике и бимолекулярных реакциях такое же, как и при непрерывном источнике, интенсивность которого равна усредненной по периоду интенсивности периодического источника. В связи с этим возможно применение тех же методов, что и в случае непрерывного источника. В частности, используем принцип Боденштейна.

Через время порядка  $1/\sqrt{k_{3*} G_R I}$  средняя концентрация радикалов достигает квазистационарного значения. Если время отбора проб много больше этого времени, то, положив  $d\bar{R}/dt=0$ , имеем квазистационарную концентрацию радикалов

$$[\bar{R}^*] = \sqrt{\frac{G_R \langle I \rangle}{k_{3*}} \left[ 1 - k_{3*} \frac{G_R \langle I \rangle T^2 \gamma^2}{12 (1 + \gamma)^2} \right]}. \quad (\text{VIII.10})$$

Подставив  $\bar{R}^*$  вместо  $\bar{R}$  в (VIII.9), получим

$$\frac{d[\bar{B}]}{dt} = -k_{2*} [\bar{B}] \sqrt{\frac{G_R \langle I \rangle}{k_{3*} I} \left[ 1 - k_{3*} \frac{G_R T^2 \langle I \rangle \gamma^2}{12 (1 + \gamma)^2} \right]}.$$

Выход вещества В составит:

$$G(-B) = B \sqrt{\frac{k_{2*}^2 G_R}{k_{3*} I} \left[ 1 - k_{3*} \frac{G_R T^2 \langle I \rangle \gamma^2}{12 (1 + \gamma)^2} \right]}. \quad (\text{VIII.11})$$

Исследуя зависимость  $G(-B)$  от  $\langle I \rangle$ , имеем возможность определить  $k_{2*}^2/k_{3*}$  и  $k_{2*}^2$ .

Таким образом, метод определения абсолютных кинетических характеристик в поле периодического источника выгодно отличается от других косвенных методов следующим: 1) не требует источников с переменной длительностью импульсов; 2) возможность применения метода стационарных состояний значительно упрощает математическую обработку результатов эксперимента, причем, в отличие от условий стационарного радиолиза, дает возможность определения абсолютных значений констант скорости; 3) отсутствует необходимость проведения для той же системы опытов по радиолизу в поле непрерывного источника.

## Случай аппроксимации периодического излучения последовательностью $\delta$ -образных импульсов

Разработанный в последнее время новый способ обсчета результатов экспериментов в поле периодического источника отличается от рассмотренного выше тем, что периодическое излучение представляет собой в данном случае последовательность не прямоугольных, а  $\delta$ -образных импульсов [4]. Эта трактовка отличается от предыдущей как более мягкими границами применимости, так и совершенно другими способами получения конечных результатов.

Такой подход значительно упрощает решение проблемы. Это становится понятным, если принять во внимание некоторые специфические способности современных источников излучения, применяемых в подобных исследованиях [5]. Это периодические источники импульсов прямоугольной формы с большой мощностью дозы и скважностью  $\gamma = t_0/t = 10^3$  ( $t_0$  и  $t$  — соответственно длительности паузы и импульса). В связи с этим целесообразно представить излучение источника в виде периодической последовательности  $\delta$ -образных импульсов:

$$I(t) = I_0 \sum_n \delta(t - nT),$$

где  $t$  — длительность импульса;  $I_0$  — доза в импульсе. Использование такого приближения резко упрощает решение подсистемы для  $R$ , вместо неоднородной системы

$$\begin{aligned} dR/dt &= \Phi(R, B) + GI(t), \\ dB/dt &= F(\langle R \rangle, B) \end{aligned}$$

следует решать однородную систему с дополнительным условием вида

$$R(0) - R(T) = G_0 I.$$

В ряде практически важных случаев эта система может быть решена точно. Система кинетических уравнений, аналогичных (VIII.8) и (VIII.9), в данном случае будет иметь вид:

$$dR/dt = -k_{3*} [R]^2 + g \sum_n \delta(t - nT), \quad (\text{VIII.12})$$

$$d[B]/dt = -k_{2*} [R] [B], \quad (\text{VIII.13})$$

где

$$g = \lim_{\substack{I_{\max} \rightarrow \infty \\ t_1 \rightarrow 0}} I_{\max} t_1; \quad (\text{VIII.14})$$

$t_1$  — длительность импульса;  $I$  — мощность дозы.

В отличие от случая прямоугольных импульсов здесь имеем дело с максимальной мощностью дозы в импульсе. Пусть период источника много меньше характерного времени реакции (2) (см. стр. 152). Тогда во втором уравнении можно заменить  $R$  на  $\langle R \rangle$ ,

где  $\langle \dots \rangle$  означает усреднение по периоду источника:

$$d[B]/dt = -k_{2*} \langle R \rangle [B]. \quad (\text{VIII.15})$$

Среднее  $\langle R \rangle$  вычислим, решив однородное уравнение

$$d[R]/dt = -k_{3*}^2 [R]^2 \quad (\text{VIII.16})$$

с начальным условием

$$R(t_0) - R(T) = g. \quad (\text{VIII.17})$$

Точное соотношение имеет вид:

$$\langle R(t) \rangle = (1/k_{3*}T) \operatorname{arccch} (1 + 1/2 k_{3*}Tg). \quad (\text{VIII.18})$$

Формула (VIII.18) значительно проще аналогичной ей формулы для случая прямоугольных импульсов. Это упрощение—результат аппроксимации излучения источника последовательностью  $\delta$ -образных импульсов. Если предположить выполнение условий

$$\gamma = \frac{t_0}{t_1} \gg 1, \quad \frac{t_1}{1/\sqrt{k_{3*}I_{\max}}} \ll 1, \quad (\text{VIII.19})$$

то из формулы для прямоугольного импульса (формула (21) работы [1]) получаем

$$\langle R(t) \rangle \simeq (1/k_{3*}T) \operatorname{arccch} (1 + 1/2 k_{3*}TI_{\max}t_1). \quad (\text{VIII.20})$$

Таким образом, условия (VIII.19) являются граничными условиями применимости метода. Кроме того, если

$$T \sim 1/\sqrt{k_{3*}I_{\max}}, \quad (\text{VIII.21})$$

т. е. наше старое условие останется выполненным, то от формулы (VIII.18) можно легко перейти к уже знакомой формуле (VIII.10). При условии выполнения (VIII.19) можно считать [4]:

$$g = I_{\max}t_1. \quad (\text{VIII.22})$$

В работе [4] показано, что наибольший интерес представляет случай, когда

$$k_{3*}TI_{\max}t_1 \equiv \frac{T}{1/\sqrt{k_{3*}I_{\max}}} \frac{t_1}{1/\sqrt{k_{3*}I_{\max}}} \sim 1, \quad (\text{VIII.23})$$

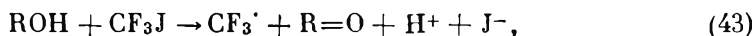
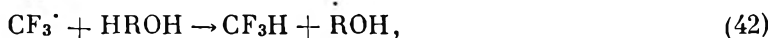
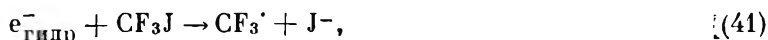
так как в этом случае зависимость изменения концентрации  $R$  от  $I_{\max}$  будет наибольшей. Поскольку, в силу (VIII.19),  $t_1\sqrt{k_{3*}I_{\max}} \ll 1$ , условие (VIII.23) может выполняться только при  $T\sqrt{k_{3*}I_{\max}} \gg 1$ . Следовательно, можно сделать вывод, что если выполняется условие

$$t_1 \ll 1/\sqrt{k_{3*}I_{\max}} \ll T,$$

то можно пользоваться  $\delta$ -приближением и выражением (VIII.18) для  $\langle R \rangle$ .



В качестве примера разберем случай радиолиза раствора трифториодметана в водно-спиртовой смеси. Механизм радиолиза этой системы, описанный в литературе, включает следующие реакции:



Запишем кинетические уравнения для радикалов, считая, что все  $e_{\text{гидр}}^-$  трансформируются в радикал  $\text{CF}_3^\cdot$  за время, много меньшее времени импульса. Действительно, принимая  $[\text{CF}_3\text{J}] = 0,1M$  и  $k_{41} = 1,34 \cdot 10^{10}$ , имеем

$$\tau = 1/1,34 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-1} = 0,7 \cdot 10^{-9} \text{ сек} \ll 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ сек}.$$

Таким образом, можно считать, что в процессах превращения участвуют только радикалы  $\text{CF}_3^\cdot$  и  $\text{ROH}^\cdot$ , причем оправданно условно считать, что радикалы  $\text{CF}_3^\cdot$  рождаются под лучом с выходом, равным выходу электрона:

$$d[\text{CF}_3]/dt = G_{e_{\text{гидр}}} - I + k_{43}[\text{ROH}][\text{CF}_3\text{J}] = k_{42}[\text{CF}_3][\text{HROH} - k_{44}[\text{CF}_3]], \quad (\text{VIII.24})$$

$$d[\text{ROH}]/dt = k_{42}[\text{CF}_3][\text{HROH}] - k_{43}[\text{ROH}][\text{CF}_3\text{J}]. \quad (\text{VIII.25})$$

Предположим, что по радикалу  $\text{ROH}^\cdot$  установилось стационарное состояние. В таком случае можно записать:

$$k_{42}[\text{CF}_3^\cdot][\text{HROH}] - k_{43}[\text{ROH}][\text{CF}_3\text{J}] = 0. \quad (\text{VIII.26})$$

Следовательно, имеем

$$d[\text{CF}_3^\cdot]/dt = G_{e_{\text{гидр}}} - I - 2k_{44}[\text{CF}_3^\cdot]^2. \quad (\text{VIII.27})$$

Наша задача сводится теперь к определению средней концентрации  $[\text{CF}_3^\cdot]$ , которую, согласно [4], можно вычислить, решив однородное уравнение

$$d[\text{CF}_3^\cdot]/dt = -2k_{44}[\text{CF}_3^\cdot]^2 \quad (\text{VIII.28})$$

с дополнительным условием

$$R(t_0) - R(T) = g,$$

где  $g = I_{\text{max}}t_1$ , а  $t_1$  — длительность импульса. Точное решение уравнения (VIII.28) выглядит следующим образом:

$$\langle [\text{CF}_3^\cdot] \rangle = (1/k_{44}T) \operatorname{arcsch}(1 + k_{44}Tg/2). \quad (\text{VIII.29})$$

Пусть измеряемый нами продукт —  $[\text{J}^-]$ . Тогда изменение его концентрации во времени можно записать как

$$-d[\text{J}^-]/dt = G_{e_{\text{гидр}}} - I + k_{43}[\text{CF}_3\text{J}][\text{ROH}^\cdot]. \quad (\text{VIII.30})$$

Воспользовавшись условием (VIII.26), имеем:

$$d[J^-]/dt = G_{\text{гидр}} - I + k_{42} [CF_3] [HROH]. \quad (\text{VIII.31})$$

Для удобства дальнейших вычислений введем следующие обозначения:

$$[CF_3] = R, \quad [HROH] = B.$$

Тогда, интегрируя уравнение (VIII.30) по времени, получим:

$$[J^-] = G_{\text{гидр}} It + k_{41} B R t. \quad (\text{VIII.32})$$

Если считать, что  $G_{\text{гидр}} It = [e_{\text{гидр}}^-]$ , имеем:

$$R = ([J^-] - [e_{\text{гидр}}^-]) / k_{42} B t. \quad (\text{VIII.33})$$

Преобразовав уравнение (VIII.29) и продифференцировав его по  $g$ , получим:

$$\text{ch } k_{44} T R = 1 + k_{44} T g / 2, \quad (\text{VIII.34})$$

$$\text{ch } k_{44} T ([J^-] - [e_{\text{гидр}}^-]) / k_{42} B t = 1 + k_{44} T g / 2, \quad (\text{VIII.35})$$

$$B t k_{42} = 2 (dR/dg) \text{sh } k_{44} T R. \quad (\text{VIII.36})$$

Возведем обе части уравнения (VIII.36) в квадрат и, учитывая, что

$$\text{ch}^2 x - \text{sh}^2 x = 1, \quad (\text{VIII.37})$$

получим:

$$k_{42}^2 = (4/B^2 t^2) (dR/dg)^2 [\text{ch } k_{44} T R - 1]. \quad (\text{VIII.38})$$

Перепишем далее уравнение (VIII.38) с учетом уравнения (VIII.34):

$$k_{42}^2 = (4/B^2 t^2) (dR/dg)^2 [1 + k_{44} T g + 1/4 k_{44}^2 T^2 g^2 - 1].$$

Преобразовав это уравнение, получим:

$$k_{42}^2 = (1/B^2 t^2) (dR/dg)^2 k_{44} T g [4 + k_{44} T g]. \quad (\text{VIII.39})$$

В том случае, если  $k_{44} T g \ll 1$ , из (VIII.35) разложением в ряд имеем

$$\text{ch } [k_{44} T R] = 1 + 1/2 k_{44}^2 T^2 R^2 = 1 + 1/2 k_{44} T g.$$

Учитывая далее, что  $R = ([J^-] - [e_{\text{гидр}}^-]) / k_{42} B t$  получаем

$$k_{44}^2 T^2 ([J^-] - [e_{\text{гидр}}^-])^2 / 2 k_{42}^2 B^2 t^2 = 1/2 k_{44} T g,$$

откуда

$$k_{44} / 2 k_{42}^2 = (k_{42}^2 / k_{44} T) g = ([J^-] - [e_{\text{гидр}}^-])^2 / B^2 t^2 = A. \quad (\text{VIII.40})$$

Таким образом, строя зависимость  $A$  от  $g$ , можно определить величину отношения  $k_{42}^2 / k_{44}$ . Пусть далее

$$\alpha = k_{42}^2 / k_{44} T. \quad (\text{VIII.41})$$

Тогда из (VIII.39) и (VIII.40) находим

$$\alpha = (dR/dg)^2 (g/B^2 t^2) (4 + k_{44} T g). \quad (\text{VIII.42})$$

Из формулы (VIII.42) получим выражение для величины

$$k_{44} = \frac{1}{Tg} \left[ \frac{\alpha B^2 t^2}{g (dR/dg)^2} - 4 \right]. \quad (\text{VIII.43})$$

Если теперь выполнить графическое дифференцирование, найдем значения констант  $k_{42}$  и  $k_{44}$ .

Таковы два основных метода расчета абсолютных констант скоростей химических реакций, протекающих при радиоллизе в поле периодического источника. В этой главе в качестве примеров разобраны математические методы обработки экспериментальных результатов конкретных систем. Если взять иные системы, то математический аппарат будет абсолютно идентичен двум разобранным выше подходам. Разница в конечных формулах будет вызываться только радиационно-химическими, но не математическими особенностями исследуемых объектов. Вследствие этого представляется целесообразным ограничиться в данной главе проведенным выше разбором особенностей математического описания результатов, полученных при использовании периодического излучения (последовательность прямоугольных импульсов и периодическая последовательность  $\delta$ -образных импульсов), отложив специфические химические особенности исследованных объектов и связанные с этим различия в рабочих формулах для разбора в дальнейшем изложении.

### РАДИОЛИЗ СЕРНОКИСЛОГО ЖЕЛЕЗА

Первой работой, основанной на использовании математического аппарата, разобранным выше, явилось исследование [6], посвященное радиолизу сульфата железа в кислой среде в отсутствие кислорода.

Выбор именно этой химической системы в качестве «пробного камня» для метода радиолиза в поле периодического источника нельзя признать случайным. Исследование этой хорошо изученной ранее системы позволило однозначно разрешить многие встававшие перед исследователями, впервые использовавшими новый метод, вопросы, не тратя времени и сил на установление достоверного механизма радиолиза. С другой стороны, исследование растворов сульфата железа давало ответ на вопрос, возможно ли использование метода радиолиза в поле периодического источника для изучения нецепных систем.

Многочисленные исследования этой системы в условиях стационарного излучения [7—9] достаточно точно позволили установить ее механизм радиолиза, несмотря на то что сначала существовало много противоречивых мнений. У исследователей вызывал недоумение факт высокого выхода разложения  $\text{Fe}^{2+}$  ( $G(\text{Fe}^{2+}) \sim 8,2 \text{ мол}/100 \text{ эв}$  в отсутствие кислорода [10]).

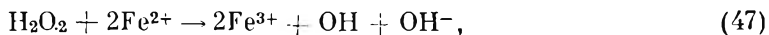
Если принять правильным обычное представление о радикалах как об окислителях и атомах водорода как о восстановителях, то выход окисления в обезгаженном растворе должен быть  $G_{\text{OH}} + \frac{1}{2}G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ . Таким образом, максимальный выход разложения  $\text{Fe}^{2+}$  в обезгаженном растворе должен составлять 4,5 мол/100 эк, тогда как на практике мы имеем дело со значительно большей величиной.

Лишь в 1950 г. Вейсом была выдвинута гипотеза о возможности участия в окислении атомов водорода. В работах [11, 12] постулирована возможность образования молекулярного иона  $\text{H}_2^+$ , способного окислять двухвалентное железо:



Вывод о возможности участия в окислении атомов  $\text{H}$  долго оспаривали исследователи. Однако спустя некоторое время Чапским и Штейном [13] были опубликованы результаты исследований по окислению  $\text{Fe}^{2+}$  атомарным водородом, полученным традиционным путем и введенным в раствор извне. Результаты исследований подтверждали вывод о возможности окисления  $\text{Fe}^{2+}$  атомами  $\text{H}$ .

В работах [14, 15] было предположено, что первой стадией реакции является образование иона гидрида железа  $\text{FeH}^{2+}$  с последующим взаимодействием его с протоном. Несмотря на то что полной ясности в этом вопросе нет, тем не менее механизм радиолитического окисления водных растворов  $\text{Fe}^{2+}$  в отсутствие кислорода может быть представлен следующим образом:



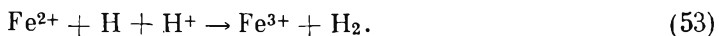
Кроме того, в системе возможно протекание рекомбинационных процессов



Как, однако, записать стадию окисления  $\text{Fe}^{2+}$  атомами  $\text{H}$ ? Это возможно сделать с учетом гидридного механизма



либо с учетом реакций (45) и (46). Используя следующий прием, запишем условно реакцию окисления  $\text{Fe}^{2+}$  атомами  $\text{H}$  в виде тримолекулярной реакции



Легко показать, что разница в математическом описании гидридного механизма, механизма с участием молекулярного иона  $\text{H}_2^+$  и тримолекулярной реакцией отсутствует.

Изменение концентрации ионов гидрида железа во времени

$$d[\text{FeH}^{2+}]/dt = k_{51}[\text{H}][\text{Fe}^{2+}] - k_{52}[\text{FeH}^{2+}][\text{H}^+]. \quad (\text{VIII.44})$$

Воспользовавшись методом стационарной концентрации Боденштейна и Семенова, найдем стационарную концентрацию гидрида

$$[\text{FeH}^{2+}] = k_{51}[\text{H}][\text{Fe}^{2+}]/k_{52}[\text{H}^+]. \quad (\text{VIII.45})$$

Запишем далее уравнение для изменения концентрации ионов трехвалентного железа во времени и подставим в него полученное выражение (VIII.45)

$$d[\text{Fe}^{3+}]/dt = k_{52}[\text{FeH}^{2+}][\text{H}^+], \quad (\text{VIII.46})$$

$$d[\text{Fe}^{3+}]/dt = k_{51}[\text{H}][\text{Fe}^{2+}]. \quad (\text{VIII.47})$$

Прделаем аналогичные операции с механизмом окисления через стадию образования молекулярного иона  $\text{H}_2^+$  и получим уравнение для изменения концентрации  $\text{Fe}^{3+}$

$$d[\text{Fe}^{3+}]/dt = k_{16}[\text{Fe}_2^+][\text{H}_2^+]. \quad (\text{VIII.48})$$

Воспользовавшись методом Боденштейна

$$d[\text{H}_2^+]/dt = k_{45}[\text{H}][\text{H}^+] - k_{46}[\text{Fe}_2^+][\text{H}_2^+], \quad (\text{VIII.49})$$

определим стационарную концентрацию

$$[\text{H}_2^+] = k_{45}[\text{H}][\text{H}^+]/k_{46}[\text{Fe}_2^+]. \quad (\text{VIII.50})$$

Из (VIII.48) и (VIII.50) получаем изменение концентрации ионов трехвалентного железа во времени:

$$d[\text{Fe}^{3+}]/dt = k_{45}[\text{H}][\text{H}^+]. \quad (\text{VIII.51})$$

Сравним теперь уравнения изменения концентрации ионов трехвалентного железа во времени по гидридному механизму (VIII.47), по механизму, включающему стадию образования молекулярного иона  $\text{H}_2^+$  (VIII.51) с изменением концентрации ионов трехвалентного железа по условной тримолекулярной реакции (53):

$$d[\text{Fe}^{3+}]/dt = k_{53}[\text{Fe}^{2+}][\text{H}][\text{H}^+]. \quad (\text{VIII.52})$$

Как видно из сравнения уравнений (VIII.47), (VIII.51) и (VIII.52), стадию окисления  $\text{Fe}^{2+}$  атомами водорода можно условно записать в виде тримолекулярной реакции. При этом если учесть, что  $[\text{Fe}^{2+}]$  и  $[\text{H}^+] \gg [\text{H}]$  и мало изменяются в процессе облучения, то произведение  $k_{53}[\text{Fe}^{2+}]$  даст константу  $k_{45}$  реакции  $\text{H} + \text{H}^+$  по механизму, включающему образование  $\text{H}_2^+$ , а произведение  $k_{53}[\text{H}^+]$  даст  $k_{51}$ , константу образования иона  $\text{FeH}^{2+}$  по гидридному механизму.

При исследовании этой системы в условиях стационарного и периодического излучения было обнаружено различие в выходах окисления двухвалентного железа.

Такое различие, согласно ранее изложенному, есть свидетельство протекания в системе рекомбинационных процессов. В этом случае, если достоверно известен механизм, можно оце-

нить, процесс рекомбинации каких именно первичных радикалов ответствен за различие в выходах.

Целесообразность такой оценки, проведение которой возможно на основании критериев применимости метода радиолiza в поле периодического источника (см. стр. 152), а также на основании простых кинетических соображений, очевидна, поскольку она дает возможность предельно упростить математический аппарат метода, свести механизм радиолiza системы к минимальному числу реакций.

В случае рассматриваемой системы возможны следующие оценки. Для перекиси водорода невозможно ожидать рекомбинационных процессов. В связи с этим вклад реакции (47) в общий выход окисления железа будет постоянным и равным  $2G_{H_2O_2}$ .

Для ОН-радикала константа захвата его акцептором и константа рекомбинации различаются не более чем на порядок [5]. Однако концентрация акцептора намного больше концентрации ОН-радикала. Таким образом, различия в выходах окисления  $Fe^{2+}$  на периодическом и непрерывном источниках, как результата воздействия ОН-радикалов, быть не должно. Реакцией (48) можно пренебречь, и вклад ОН-радикалов в общий выход окисления железа считать постоянным и равным  $G_{OH}$ .

Расчет времени установления стационарного состояния за время импульса для Н-атомов показывает, что  $t > 10^{-5}$  сек, т. е. стационарного состояния за время импульса не наступает, и накопление Н-атомов происходит линейно во время импульса. В конце импульса при усредненной мощности дозы  $10^{20}$  эв/л·сек имеем концентрацию Н-атомов, равную  $1,5 \cdot 10^{-8}$  М. Таким образом, можно предположить, что за различие в выходах  $Fe^{3+}$  на периодическом и стационарном источниках ответствен Н-атом. Как показано выше, реакции (47) и (48) вносят в общий выход окисления железа постоянный и не зависящий от мощности дозы вклад, равный  $G_{OH} + 2G_{H_2O_2}$ , т. е.

$$G(Fe^{3+}) = G_{OH} + 2G_{H_2O_2} + f(G_H, I, [Fe^{2+}], [H^+]), \quad (VIII.53)$$

и величина вклада реакций (49) и (53) составит

$$G_i = G(Fe^{2+}) - (G_{OH} + 2G_{H_2O_2}) = f(G_H, I, [Fe^{2+}], [H^+]). \quad (VIII.54)$$

Таким образом, мы установили, что в данном случае мы можем ограничиться рассмотрением только одной реакции рекомбинации, а именно реакции рекомбинации атомов водорода.

Рассмотрим практически важный случай, когда излучение представляет собой последовательность импульсов прямоугольной формы. Напишем усредненную систему в соответствии с уравнением (VIII.4):

$$d[Fe^{3+}]/dt = k_{53}[Fe^{2+}][H][H^+], \quad (VIII.55)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = G_H I - k_{53}[Fe^{2+}][H][H^+] - k_{49}[H]^2 - k_{49} \frac{T^2 I^2 \gamma^2 G_H^2}{12(1 + \gamma)^2}. \quad (VIII.56)$$



Здесь  $T$  — период источника;  $\gamma$  — скважность. Так как в процессе облучения концентрация  $\text{Fe}^{2+}$  меняется мало, считаем  $[\text{Fe}^{2+}] = \text{const}$ . Введем обозначения:

$$k_{53} [\text{Fe}^{2+}] [\text{H}^+] = k^* \quad \text{и} \quad T^2 I^2 \gamma^2 G_{\text{H}}^2 / 12 (1 + \gamma)^2 = \langle \tilde{I} \rangle^2. \quad (\text{VIII.57})$$

Воспользовавшись методом стационарных концентраций Боденштейна, имеем

$$d [\text{Fe}^{3+}] / dt = k^* [\text{H}], \quad (\text{VIII.58})$$

$$G_{\text{H}} I - k^* [\text{H}] - 2k_{49} [\text{H}]^2 - k_{49} \langle \tilde{I} \rangle^2 = 0, \quad (\text{VIII.59})$$

или

$$2k_{49} [\text{H}]^2 + k^* [\text{H}] + (k_{49} \langle \tilde{I} \rangle^2 - G_{\text{H}} I) = 0. \quad (\text{VIII.60})$$

Решая квадратное уравнение относительно  $[\text{H}]$ , получаем

$$[\text{H}] = (k^* / 4k_{49}) \sqrt{k^2 - 8k_{49} (k_{49} \langle \tilde{I} \rangle^2 - G_{\text{H}} I)} - k^* / 4k_{49}. \quad (\text{VIII.61})$$

Подставляя найденное выражение в уравнение для изменения концентрации железа и интегрируя по  $t$  при начальных условиях  $t=0$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]=0$ , получаем

$$[\text{Fe}^{3+}] = \left[ \frac{k^*}{4k_{49}} \sqrt{k^2 + 8k_{49} (G_{\text{H}} I - k_{49} \langle \tilde{I} \rangle^2)} - \frac{k^{*2}}{4k_{49}} \right] t. \quad (\text{VIII.62})$$

Поделив обе части уравнения на произведение  $I t$ , в левой части получим выражение для выхода ионов трехвалентного железа

$$G_i = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{I t} = \frac{k^*}{4k_{49} I} \sqrt{k^2 + 8k_{49} (G_{\text{H}} I - k_{49} \langle \tilde{I} \rangle^2)} - \frac{k^{*2}}{4k_{49} I}. \quad (\text{VIII.63})$$

Перенесем второй член правой части уравнения в левую и возведем обе части в квадрат:

$$G_i^2 + 2G_i \frac{k^{*2}}{4k_{49} I} + \frac{k^{*4}}{16k_{49}^2 I^2} = \frac{k^{*4}}{16k_{49}^2 I^2} + \frac{k^{*2}}{2k_{49}^2 I^2} [G_{\text{H}} I - k_{49} \langle \tilde{I} \rangle^2]. \quad (\text{VIII.64})$$

Перепишем это уравнение в виде

$$G_i^2 + G_i \frac{k^{*2}}{2k_{49} I} - \frac{k^{*2}}{2k_{49} I^2} [G_{\text{H}} I - k_{49} \langle \tilde{I} \rangle^2] = 0 \quad (\text{VIII.65})$$

и введем обозначения:

$$k^{*2} / 2k_{49} = X, \quad (\text{VIII.66})$$

тогда

$$G_i^2 + G_i (X/I) - (X/I^2) [G_{\text{H}} I - k_{49} G_{\text{H}}^2 I^2 A] = 0, \quad (\text{VIII.67})$$

где

$$A = T^2 \gamma^2 / 12 (1 + \gamma)^2. \quad (\text{VIII.68})$$

Раскроем далее скобки и умножим обе части уравнения на  $I$ :

$$G_i^2 I + G_i X - G_{\text{H}} X + X k_{49} G_{\text{H}}^2 I A = 0,$$

или

$$\bar{G}_i^2 I + (G_i - G_H) X + X k_{49} G_H^2 I A = 0. \quad (\text{VIII.69})$$

Пусть  $k_{49} A = Y$ , тогда

$$\bar{G}_i^2 I + X (G_i - G_H) X + X Y G_H^2 I = 0, \quad (\text{VIII.70})$$

$$\bar{G}_i^2 = (G_H - G_i) X / I - X Y G_H^2. \quad (\text{VIII.71})$$

Если теперь построить зависимость экспериментально определяемой величины  $\bar{G}_i^2$  как функцию от  $1/I$ , становится возможным определить  $X$ ,  $Y$  и связанные с ними величины констант рекомбинации и захвата радикалов акцептором.

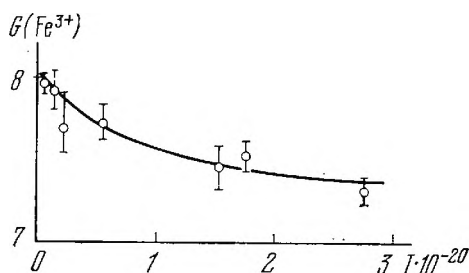


Рис. 77. Зависимость выходов  $\text{Fe}^{3+}$  от мощности дозы

На рис. 77 приведена зависимость выходов  $\text{Fe}^{3+}$  от мощности дозы периодического излучения. Каждая точка рисунка есть среднеарифметическое из результатов по крайней мере десяти измерений. При изменении мощности дозы от  $5 \cdot 10^{18}$  до  $3 \cdot 10^{20}$  эв/л·сек выход уменьшается от 8,1 до 7,5 ион/100 эв, что, как видно из рисунка, значительно превышает ошибку эксперимента. Поскольку данная система неоднократно исследовалась в условиях непрерывного излучения, интересно было сравнить данные, полученные в условиях периодического излучения с результатами экспериментов на непрерывных источниках.

На рис. 78 представлена зависимость выходов  $\text{Fe}^{3+}$  от pH, заимствованная из работы [16], и данные рис. 77, нанесенные по способу, предложенному Эршлером [16] следующим образом. Обратимся к рис. 78. На нем при фиксированном pH 1 нанесены данные рис. 77. Каждая точка рис. 78 соответствует значению выхода ионов трехвалентного железа при соответствующей мощности дозы и pH 1. Перенесем далее каждую из экспериментальных точек кривой рисунка на величину, равную  $\ln(I_2/I_1)^{1/2}$ . Здесь  $I$  — значение мощности дозы, соответствующее кривой 1 рисунка. В случае тождественности действий непрерывного и прерывистого излучений все точки нашей экспериментально полученной кривой должны были бы оказаться на кривой 1, полученной в условиях стационарного излучения.

Однако, как видно из рис. 78, возникающая в результате такого переноса «теоретическая» кривая демонстрирует сущест-

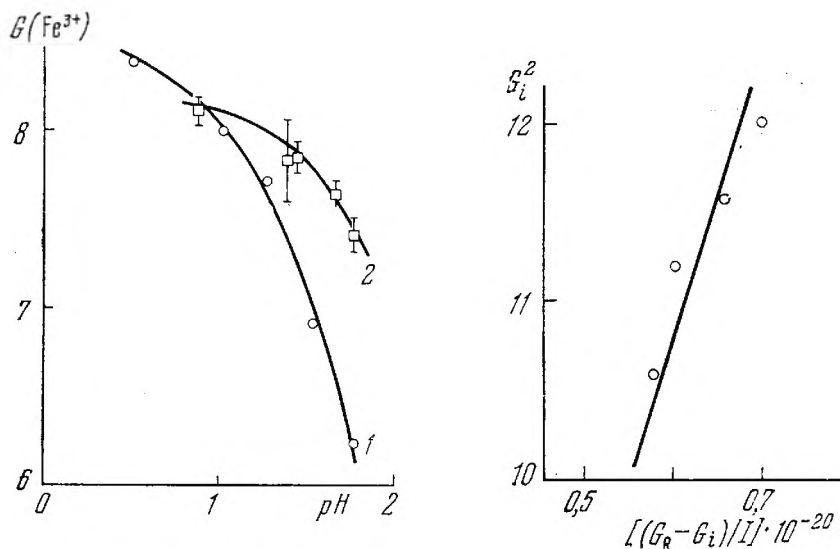


Рис. 78. Зависимость выходов  $\text{Fe}^{3+}$  от pH

1 — в условиях стационарного облучения; 2 — в условиях периодического облучения

Рис. 79. Графическая интерпретация уравнения (VIII.71)

венное расхождение с действительной экспериментальной зависимостью, наблюдаемой в подобных условиях.

Графическая интерпретация формулы (VIII.71) приводится на рис. 79. Из наклона прямой и величины отрезка, отсекаемого на оси ординат, можно определить  $k^{*2}$  и  $k^{*2}/k_{49}$ . Полученное в работе [6] значение константы скорости реакции рекомбинации атомов H оказалось равным

$$k_{49} = (1,47 \pm 0,5) \cdot 10^{10} \text{ л/моль} \cdot \text{сек.}$$

Эта величина хорошо совпадает со значениями, полученными ранее другими исследователями. Например, Шварц [17] опубликовал значение константы скорости рекомбинации атомов водорода  $k_{49} = 1,55 \cdot 10^{10} \text{ л/моль} \cdot \text{сек.}$  Однако наиболее примечательным является совпадение определенной величины со значением  $(1,5 \pm \pm 0,1) \cdot 10^{10} \text{ л/моль} \cdot \text{сек.}$  измеренным Нильсоном и сотр. [18] прямым методом.

Значение константы  $k^* = k_{53}[\text{Fe}^{2+}][\text{H}^+]$  оказалось равным  $7 \cdot 10^2$ . Как уже указывалось, разница в математическом описании между механизмами отсутствует. Поэтому существует возможность, воспользовавшись полученным значением  $k^*$ , определить константу взаимодействия двухвалентного железа с H-атомом. Произведение  $k_{53}[\text{H}^+]$  будет давать константу скорости окисления двухвалентного железа по гидридному механизму, а  $k_{53}[\text{Fe}^{2+}]$  константу реакции  $\text{H} + \text{H}^+$  по механизму окисления, протекающему через стадию образования  $\text{H}_2^+$ . Расчет по последнему механизму дает значение константы скорости реакции  $\text{H} + \text{H}^+$   $k = 7 \cdot 10^3 \text{ л/м} \cdot \text{сек.}$

Отношение констант  $k_{\text{H}+\text{H}^+}$  и  $k_{49}^{1/2}$  известно из литературы и составляет  $3 \cdot 10^{-2} (\text{л/моль} \cdot \text{сек})^{1/2}$  [5]. Определенное в работе авторов [6] отношение этих констант равняется  $6 \cdot 10^{-2} \text{ л/м} \cdot \text{сек}^{1/2}$ . Наблюдается, как видно, близкое совпадение данных эксперимента с литературными данными. В то же время расчет по гидриднему механизму дает значение  $k_{\text{Fe}^{2+}+\text{H}} = 7,8 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ . В ранних работах, выполненных с использованием разрядных трубок, встречались значения константы скорости образования иона гидрида железа  $\sim 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$  [9]. Однако более поздние работы дают значение этой константы  $10^7 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$  [17]. В работе [20], выполненной методом импульсного радиолиза, авторы наблюдали оптическое поглощение при 300 нм, которое они приписали гидриду железа  $\text{Fe}^{3+}\text{H}^-$ . Полученная ими константа была определена, однако, непрямым методом, а также колеблется в пределах  $10^6$ — $10^7 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ .

Таким образом, сравнение результатов [6] с результатами, полученными в работах [17—20], не позволяет считать механизм окисления двухвалентного железа атомами H в настоящее время окончательно установленным.

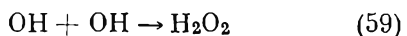
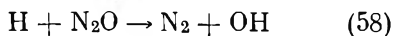
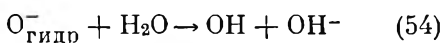
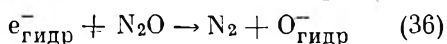
Совпадение результатов с результатами, полученными для ион-радикала  $\text{H}_2^+$ , заставляет считать этот механизм окисления более предпочтительным. С другой стороны, то, что в работе [20] описано оптическое поглощение, приписанное иону гидрида железа, служит прямым свидетельством в пользу гидридного механизма. Очевидно, что, пока константа реакции  $\text{H} + \text{Fe}^{2+}$  не будет определена прямым методом, механизм окисления  $\text{Fe}^{2+}$  H-атомами остается альтернативным.

## РАДИОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, НАСЫЩЕННЫХ ЗАКИСЬЮ АЗОТА И ВОДОРОДОМ

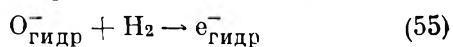
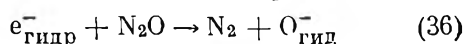
В работах [21, 22] установлено, что при действии на такую систему ионизирующего излучения в ней протекает цепной процесс образования азота, причем длина цепи сильно зависит от рН раствора. Согласно [22], выход азота меняется от 15 в нейтральной среде до 60 мол/100 эв при  $\text{pH} > 13$ .

В литературе предложены следующие механизмы радиолиза в нейтральной и щелочной средах:

### I. Нейтральная среда



### II. Щелочная среда

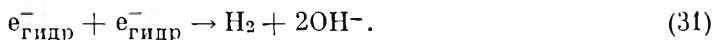


Реакциями продолжения цепи в случае механизма I являются реакции (56) и (58), в случае механизма II — реакции (36) и (55).

Реакции обрыва цепи для механизмов I и II — (59) и (57) соответственно. Можно также предполагать, что в случае I обрыв протекает по реакции



в случае II по реакции



Из изложенного выше следует, что различия в механизмах обусловлены наличием равновесий



В щелочной среде эти равновесия сильно сдвинуты вправо, в сторону образования  $\text{O}_{\text{гидр}}^-$  и  $\text{e}_{\text{гидр}}^-$ , тогда как в нейтральной среде в радиоллизе участвуют H и OH. Резкое увеличение выхода азота в щелочной среде по сравнению с нейтральной объясняется, по-видимому, тем, что скорость реакции (57) меньше, чем скорость реакций (59) и (60). Поэтому в щелочной среде цепь длиннее и, как следствие, выход выше.

Наличие в рассматриваемой системе цепного процесса, а также то, что конкурирующей с цепным процессом реакцией обрыва цепи является реакция рекомбинации, представлялось удобным для изучения этой системы методом радиолиза в поле периодического источника. Рассмотрим изменения, происходящие в такой замкнутой системе под действием излучений.

До облучения мы имеем в ячейке закись азота и водород, распределенные в объемах газовой  $V_{\text{г}}$  и жидкой  $V_{\text{ж}}$  фазах соответственно с их коэффициентами растворимости. Давление газа над образцом состоит из суммы парциальных давлений закиси азота  $p_{\text{N}_2\text{O}}$  и водорода  $p_{\text{H}_2}$ , т. е.

$$\sum p^1 = p_{\text{N}_2\text{O}}^1 + p_{\text{H}_2}^1. \quad (\text{VIII.72})$$

После облучения, в результате которого образовался азот, суммарное давление изменится:

$$\sum p^2 = p_{\text{N}_2\text{O}}^2 + p_{\text{H}_2}^2 + p_{\text{N}_2}^2. \quad (\text{VIII.73})$$

Таким образом, происшедшее в результате облучения изменение концентрации  $[\text{N}_2\text{O}]$ ,  $[\text{H}_2]$  и  $[\text{N}_2]$  в жидкой фазе повлечет за собой их перераспределение между жидкостью и газовой фазой. В соответствии с этим изменится объем газовой фазы, в то время как объем жидкой фазы останется неизменным. Определим зависимость изменения суммарного давления над образцом от изменения концентраций  $[\text{N}_2\text{O}]$ ,  $[\text{H}_2]$  и  $[\text{N}_2]$ .

До облучения общее число молекул газа в системе равняется

$$\sum N^1 = N_{\text{H}_2}^1 + N_{\text{N}_2\text{O}}^1,$$

где  $N_{\text{H}_2\text{O}}^1$  и  $N_{\text{N}_2\text{O}}^1$  — соответственно числа молекул водорода и закиси азота, равные

$$\begin{aligned} N_{\text{H}_2}^1 &= p_{\text{H}_2}^1 V_{\text{r}}^1 / RT + C_2 p_{\text{H}_2}^1 V_{\text{ж}}, \\ N_{\text{N}_2\text{O}}^1 &= p_{\text{N}_2\text{O}}^1 V_{\text{r}}^1 / RT + C_1 p_{\text{N}_2\text{O}}^1 V_{\text{ж}}, \\ N_{\text{N}_2}^1 &= 0. \end{aligned} \quad (\text{VIII.74})$$

Здесь  $C_1$  и  $C_2$  — коэффициенты растворимости закиси азота и водорода соответственно.

После облучения число молекул каждого газа в системе изменится, так как появится азот:

$$\begin{aligned} N_{\text{H}_2}^2 &= p_{\text{H}_2}^2 V_{\text{r}}^2 / RT + C_2 p_{\text{H}_2}^2 V_{\text{ж}}, \\ N_{\text{N}_2\text{O}}^2 &= p_{\text{N}_2\text{O}}^2 V_{\text{r}}^2 / RT + C_1 p_{\text{N}_2\text{O}}^2 V_{\text{ж}}, \\ N_{\text{N}_2}^2 &= p_{\text{N}_2}^2 V_{\text{r}}^2 / RT + C_3 p_{\text{N}_2}^2 V_{\text{ж}}. \end{aligned} \quad (\text{VIII.75})$$

Общее число молекул газа в системе

$$\sum N^2 = N_{\text{H}_2}^2 + N_{\text{N}_2\text{O}}^2 + N_{\text{N}_2}^2.$$

Определим изменение числа молекул газа в системе под действием излучения:

$$\Delta \sum N = N_{\text{H}_2}^2 - N_{\text{H}_2}^1 + N_{\text{N}_2\text{O}}^2 - N_{\text{N}_2\text{O}}^1 + N_{\text{N}_2}^2 - N_{\text{N}_2}^1 = \Delta N_{\text{H}_2}^{2-1} + \Delta N_{\text{N}_2\text{O}}^{2-1} + \Delta N_{\text{N}_2}^{2-1}.$$

Из механизма радиоллиза следует, что гибель одной молекулы закиси азота сопровождается образованием одной молекулы азота, так что

$$-\Delta N_{\text{N}_2\text{O}}^{2-1} = \Delta N_{\text{N}_2}^{2-1}. \quad (\text{VIII.76})$$

Отсюда

$$\Delta \sum N = \Delta N_{\text{H}_2}^{2-1}.$$

Из уравнений (VIII.74) и (VIII.75) получим для каждого газа парциальные давления соответственно

$$p_{\text{H}_2}^1 = \frac{N_{\text{H}_2}^1}{V_{\text{r}}^1 / RT + C_2 V_{\text{ж}}}, \quad (\text{VIII.77})$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}}^1 = \frac{N_{\text{N}_2\text{O}}^1}{V_{\text{r}}^1 / RT + C_1 V_{\text{ж}}}, \quad (\text{VIII.78})$$

$$p_{\text{N}_2}^1 = 0 \quad (\text{VIII.79})$$

и после облучения

$$\begin{aligned} p_{\text{H}_2}^2 &= \frac{N_{\text{H}_2}^2}{V_{\text{r}}^2 / RT + C_2 V_{\text{ж}}}, \\ p_{\text{N}_2\text{O}}^2 &= \frac{N_{\text{N}_2\text{O}}^2}{V_{\text{r}}^2 / RT + C_1 V_{\text{ж}}}, \\ p_{\text{N}_2}^2 &= \frac{N_{\text{N}_2}^2}{V_{\text{r}}^2 / RT + C_3 V_{\text{ж}}}. \end{aligned} \quad (\text{VIII.80})$$



Суммарное изменение давления в образце

$$\Delta \Sigma p = \frac{N_{\text{H}_2}^2}{V_{\text{r}}^2/RT + C_2 V_{\text{ж}}} - \frac{N_{\text{H}_2}^1}{V_{\text{r}}^1/RT + C_2 V_{\text{ж}}} + \\ + \frac{N_{\text{N}_2\text{O}}^2}{V_{\text{r}}^2/RT + C_1 V_{\text{ж}}} - \frac{N_{\text{N}_2\text{O}}^1}{V_{\text{r}}^1/RT + C_1 V_{\text{ж}}} + \frac{N_{\text{N}_2}}{V_{\text{r}}^2/RT + C_3 V_{\text{ж}}} \quad (\text{VIII.81})$$

Эксперимент показал, что изменением объема газовой фазы можно пренебречь, тогда

$$\Sigma \Delta p = \frac{1}{V_{\text{r}}/RT + C_2 V_{\text{ж}}} \Delta N_{\text{H}_2} + \frac{1}{V_{\text{r}}/RT + C_1 V_{\text{ж}}} \Delta N_{\text{N}_2\text{O}} + \\ + \frac{1}{V_{\text{r}}/RT + C_3 V_{\text{ж}}} \Delta N_{\text{N}_2} \quad (\text{VIII.82})$$

Из (VIII.82) с учетом (VIII.75) получим

$$\Delta \Sigma p = \Delta N_{\text{N}_2\text{O}} \left( \frac{1}{V_{\text{r}}/RT + C_1 V_{\text{ж}}} - \frac{1}{V_{\text{r}}/RT + C_3 V_{\text{ж}}} \right) + \Delta N_{\text{H}_2} \frac{1}{V_{\text{r}}/RT + C_2 V_{\text{ж}}} \quad (\text{VIII.83})$$

Поделив обе части уравнения (VIII.83) на  $\Delta t$  и перейдя от конечных приращений к бесконечно малым величинам, получаем

$$\frac{dp}{dt} = \frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} \left( \frac{1}{V_{\text{r}}/RT + C_1 V_{\text{ж}}} - \frac{1}{V_{\text{r}}/RT + C_3 V_{\text{ж}}} \right) + \\ + \frac{d[\text{H}_2]}{dt} \frac{1}{V_{\text{r}}/RT + C_2 V_{\text{ж}}} \quad (\text{VIII.84})$$

Найдем теперь изменение концентрации газов во времени. Для этого запишем кинетические уравнения для механизма II, считая, что в системе возможна рекомбинация только радикалов  $\text{O}_{\text{гидр}}^-$ . Вторым допущением явится условное предположение, что  $\text{O}_{\text{гидр}}^-$  рождается под лучом. Действительно, константа реакции (36)  $k_{36} = 8,7 \cdot 10^9$ , отсюда время реакции  $\tau = 1/8,7 \cdot 10^9 \cdot 1,3 \cdot 10^{-3} = 9 \cdot 10^{-8} \ll \ll 2,5 \cdot 10^{-6} = t$ , т. е. за время, много меньшее времени импульса, все электроны конвертируются в радикал  $\text{O}_{\text{гидр}}^-$ . Поэтому можно условно считать, что  $\text{O}_{\text{гидр}}^-$  рождается под лучом с выходом, равным выходу гидратированного электрона. В соответствии с этими предположениями кинетические уравнения выглядят следующим образом:

$$d[\text{e}_{\text{гидр}}^-]/dt = G_{\text{гидр}} - I - k_{36} [\text{e}_{\text{гидр}}^-] [\text{N}_2\text{O}] + k_{55} [\text{O}_{\text{гидр}}^-] [\text{H}_2], \quad (\text{VIII.85})$$

$$d[\text{O}^-]/dt = k_{36} [\text{e}_{\text{гидр}}^-] [\text{N}_2\text{O}] - k_{55} [\text{O}_{\text{гидр}}^-] [\text{H}_2] - 2k_{57} [\text{O}^-]^2 - k_{57} x I^2. \quad (\text{VIII.86})$$

Здесь  $x = T^2 G_{\text{гидр}}^2 - \gamma^2 / 12 (1 + \gamma)^2$ . Используем метод стационарных концентраций Боденштейна и, сложив правые части уравнения,

получим

$$2k_{57} [\text{O}_{\text{гидр}}^-]^2 = G_{\text{гидр}} - I - k_{57} x I^2, \quad (\text{VIII.87})$$

откуда найдем стационарную концентрацию ион-радикала  $\text{O}^-$

$$[\text{O}_{\text{гидр}}^-] = \sqrt{(G_{\text{гидр}} - I - k_{57} x I^2) / 2k_{57}}. \quad (\text{VIII.88})$$

Изменение концентрации стабильных продуктов радиолиза дается следующими уравнениями

$$\begin{aligned} d[\text{N}_2\text{O}] / dt &= -k_{36} [\text{O}_{\text{гидр}}^-] [\text{N}_2\text{O}] = -G_{\text{гидр}} - k_{55} [\text{O}_{\text{гидр}}^-] [\text{H}_2], \\ d[\text{N}_2] / dt &= G_{\text{гидр}} - I + k_{55} [\text{O}_{\text{гидр}}^-] [\text{H}_2], \\ d[\text{H}_2] / dt &= G_{\text{H}_2} I - k_{55} [\text{O}_{\text{гидр}}^-] [\text{H}_2]. \end{aligned} \quad (\text{VIII.89})$$

Если обозначить коэффициенты в уравнении (VIII.84) через

$$a = \frac{1}{V_{\text{r}}/RT + C_1 V_{\text{ж}}}, \quad b = \frac{1}{V_{\text{r}}/RT + C_3 V_{\text{ж}}}, \quad c = \frac{1}{V_{\text{r}}/RT + C_2 V_{\text{ж}}},$$

тогда с учетом (VIII.89) имеем уравнение (VIII.84) в виде:

$$dp/dt = - (a - b) G_{\text{гидр}} - I - (a - b) k_{55} [\text{O}_{\text{гидр}}^-] [\text{H}_2] + c G_{\text{H}_2} - c k_{55} [\text{O}^-] [\text{H}_2], \quad (\text{VIII.90})$$

или, проводя соответствующие преобразования и подставляя вместо  $\text{O}_{\text{гидр}}^-$  стационарное значение из (VIII.88), получаем:

$$\frac{dp}{dt} = [(b - a) G_{\text{гидр}} + c G_{\text{H}_2}] I + k_{55} (b - a - c) [\text{H}_2] \sqrt{\frac{G_{\text{гидр}} - I - k_{57} x I^2}{2k_{57}}}. \quad (\text{VIII.91})$$

Введем обозначения:

$$[(b - a) G_{\text{гидр}} + c G_{\text{H}_2}] = A; \quad (b - a - c) [\text{H}_2] = B.$$

Перенесем первый член правой части в левую и возведем обе части уравнения в квадрат, тогда имеем:

$$\left( \frac{dp}{dt} - AI \right)^2 = B^2 k_{55}^2 \frac{G_{\text{гидр}} - I - k_{57} x I^2}{2k_{57}}. \quad (\text{VIII.92})$$

Если провести соответствующие преобразования, получим:

$$\left( \frac{dp}{dt} - AI \right)^2 / I = \frac{B^2 k_{55}^2 G_{\text{гидр}}}{2k_{57}} - \frac{B^2 k_{55}^2 x I}{2}. \quad (\text{VIII.93})$$

Построив зависимость, даваемую формулой (VIII.93) в координатах  $(dp/dt - AI)^2 / I - I$ , можно по тангенсу угла наклона и отсекаемому по ординате отрезку определить  $k_{55}^2 / k_{57}$  и  $k_{55}^2$ .

Экспериментально показано, что мощность дозы излучения существенно влияет на изменение суммарного давления над образцом в ячейке (рис. 80). Максимальная поглощенная доза выбиралась таким образом, чтобы под действием излучения превращение исходных продуктов не превышало бы 10%.

Формула (VIII.93), выведенная для случая радиоллиза щелочного раствора закиси азота и водорода, как легко видеть, доста-

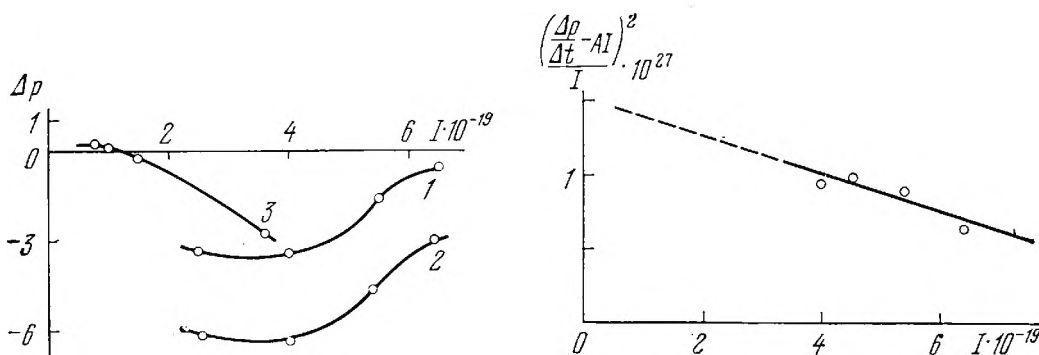


Рис. 80. Зависимость изменения суммарного давления в ячейке над образцом от мощности дозы

1 — нейтральный раствор, облученный в периодическом режиме; 2 — щелочной раствор, облученный в периодическом режиме (рН 13); 3 — нейтральный раствор, облученный в стационарном режиме

Рис. 81. Графическая интерпретация уравнения (VIII.93)

точно удовлетворительно описывает ход кривой 2 рис. 80. Выведенная в [23] таким же путем формула зависимости суммарного изменения давления от мощности дозы для случая механизма I, включающего одну реакцию обрыва (59), аналогична формуле (VIII.93). Она имеет вид

$$\frac{dp}{dt} = AI + Bk_{55} \sqrt{\frac{(G_{e_{\text{гидр}}} + G_{\text{H}} + G_{\text{OH}}) I}{2k_{59}}} - \frac{xI^2}{2} \quad (\text{VIII.94})$$

и также достаточно точно описывает вид кривой 1 рис. 80. Нетрудно показать, что аналогичные формулы можно получить, используя конкуренцию реакции (58) и (60) для механизма I и (36) и (31) для механизма II. Практически это будет означать, какой тип радикалов — H или OH (существующие в нейтральной и щелочной среде в различных формах) — ответствен за обрыв цепи. Решая уравнения, аналогичные уравнению (VIII.91), либо графически, т. е. приводя их к виду (VIII.93), и определяя наклон и касательную, либо численно для всех четырех случаев можно определить абсолютные константы скоростей соответствующих реакций.

Таблица 16

Константы скоростей реакций, протекающих в водных растворах, насыщенных закисью азота и водорода

pH	Конкурирующая реакция	$k$ , л/моль·сек	Литературное значение *
13	$O^- + H_2$	$4 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^7$
	$O^- + O^-$	$8 \cdot 10^{11}$	$10^9$
	$e_{\text{гидр}}^- + e_{\text{гидр}}^-$	$(1 \pm 0,5) \cdot 10^{12}$	$6,5 \cdot 10^9$
	$e_{\text{гидр}}^- + N_2O$	$(2,4 \pm 0,5) \cdot 10^7$	$8,6 \cdot 10^9$
7	$OH + H_2$	$(2 \pm 0,5) \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^7$
	$OH + OH$	$(7 \pm 0,5) \cdot 10^{11}$	$8 \cdot 10^9$
	$H^- + H$	$(7,5 \pm 0,5) \cdot 10^{13}$	$1,5 \cdot 10^{10}$
	$H + N_2O$	$2,7 \cdot 10^7$	$1,26 \cdot 10^4$

\* Данные взяты из монографии [5].

На рис. 81 приведена графическая интерпретация уравнения (VIII.93). В табл. 16 приведены абсолютные константы скоростей реакций, определенные нами для всех четырех возможных случаев обрыва цепи в нейтральном и щелочном растворе. Как видно из таблицы, в случае, когда принят механизм, учитывающий конкуренцию различных форм (кислой и щелочной) радикала  $OH$ , имеется удовлетворительное совпадение констант скоростей захвата радикала акцептором, в то время как константа скорости реакции рекомбинации сильно завышена. В случаях, когда принят механизм, включающий конкуренцию различных форм радикала  $H$ , значения обеих констант сильно отличаются от литературных данных.

Из сравнения полученных данных можно предположить, что механизм, учитывающий конкуренцию с участием различных форм  $OH$ -радикалов в нейтральной и щелочной среде, является более приемлемым по сравнению с механизмом, где в качестве конкурирующих реакций приводятся реакции с участием различных форм  $H$ -атомов. Однако сильно завышенные константы скоростей реакций рекомбинации радикалов  $OH$  и ион-радикалов  $O^-$  указывают на то, что приводимый в литературе механизм, вероятно, является неполным. В частности, вызывает недоумение факт низкой концентрации перекиси водорода, образующейся под действием излучения. Определенная спектрофотометрически в [23] концентрация перекиси водорода в щелочной и нейтральной средах оказалась равной 2 мкмоль/л. Это значение коррелирует со значением стационарной концентрации перекиси для данных областей pH, полученным в работе [21].

Этот факт, а также завышенные значения констант скоростей реакций рекомбинации свидетельствуют о протекании в системе

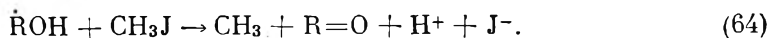
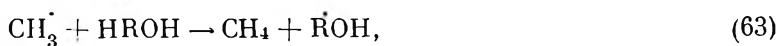
реакций, дающих дополнительное количество газа в газовую фазу, причем, по-видимому, помимо описанного выше цепного процесса.

С другой стороны, завышенное значение константы рекомбинации может служить указанием на то, что в реальном случае протекают несколько реакций рекомбинации. Например, для механизма I возможно параллельное протекание реакции (59) и (60). Однако это невозможно предположить в случае механизма II, где литературное значение константы скорости реакции рекомбинации гидратированного электрона и константа скорости  $e_{\text{гидр}}^-$  с акцептором близки и составляют  $\sim 10^9$ , а концентрация акцептора намного выше.

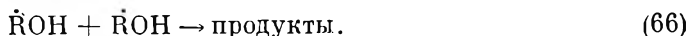
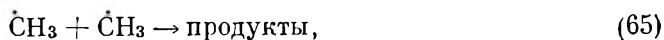
Возможности влияния на константу рекомбинации перечисленных выше причин, а также возможность проявления более тонких эффектов будет рассмотрена в дальнейшем изложении.

### РАДИОЛИЗ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ИОДИСТЫЙ МЕТИЛ

Импульсный радиолиз водных растворов иодистого метила был подробно изучен Томасом [24]. Результатом его исследований явился вывод о том, что в присутствии изопропилового спирта имеет место протекание цепного процесса образования метана. Определенный Томасом выход метана  $G(\text{CH}_4) = 10 \text{ мол}/100 \text{ эв}$ . С другой стороны, как было показано, в растворе накапливается анион  $\text{J}^-$ . Предложенный Томасом механизм радиолиза этой системы включал следующие реакции:



Реакциями, ответственными за обрыв цепи в этом случае, могут являться реакции рекомбинации радикалов  $\dot{\text{CH}}_3$ ,  $\dot{\text{ROH}}$ :



Относительно преимущественного протекания какой-либо из этих двух реакций обрыва в литературе сведений не содержится. Косвенным свидетельством в пользу протекания реакции (65) является тот факт, что в случае радиолиза растворов трифториодметана в водно-спиртовой смеси, т. е. системы, аналогичной рассматриваемой здесь, одним из конечных веществ, образующихся в результате радиолиза, является  $\text{C}_2\text{F}_6$  — гексафторэтан, т. е. продукт рекомбинации радикалов  $\text{CF}_3$ .

В случае данного механизма, к сожалению, невозможно попарно рассмотреть два случая конкуренции реакций развития и обрыва цепи, т. е. реакций (63), (65) и (64), (66), как это было сделано ранее в [23] для случая радиолиза растворов закиси азота

и водорода. Это связано с тем, что, как будет показано ниже, член  $x$  можно записать условно только для радикала  $\text{CH}_3$ . Радикал  $\text{RON}$  рождается во вторичных процессах, поэтому метод периодического излучения к нему неприменим.

Рассмотрим радиолиз системы  $\text{CH}_3\text{J} + \text{H}_2\text{O} + \text{изопропанол}$  в поле периодического источника в предположении, что реакцией обрыва цепи является рекомбинация радикалов  $\text{CH}_3$ . Запишем кинетические уравнения для изменения концентрации радикалов:

$$d[\text{CH}_3]/dt = G_{\text{CH}_3}I + k_{64}[\text{RON}][\text{CH}_3\text{J}] - k_{63}[\text{CH}_3][\text{HRON}] - 2k_{65}[\text{CH}_3]^2 - k_6xI^2, \quad (\text{VIII.95})$$

$$d[\text{RON}]/dt = k_{63}[\text{CH}_3][\text{HRON}] - k_{64}[\text{RON}][\text{CH}_3\text{J}]. \quad (\text{VIII.96})$$

Используя метод стационарных концентраций, найдем стационарную концентрацию радикала  $\text{CH}_3$ :

$$[\text{CH}_3] = \sqrt{G_{\text{CH}_3}I/2k_{65} - xI^2/2}. \quad (\text{VIII.97})$$

Член  $x$  — величина, которая указывает особенности радиолиза в поле периодического источника [2]:

$$x = G^2\gamma^2T^2/(1 + \gamma)^2.$$

При написании кинетических уравнений для изменения концентрации радикалов можно пренебречь изменением концентрации радикала  $e_{\text{гидр}}^-$ . Вызвано это следующими обстоятельствами. Константа скорости реакции (62) равна  $2 \cdot 10^{10}$ , концентрация иодистого метила составляла  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Таким образом, характеристическое время реакции (62)  $\tau = 1/2 \cdot 10^{10} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 10^{-8}$ . Следовательно, за время, много меньшее времени импульса, все гидратированные электроны будут трансформированы в радикалы  $\text{CH}_3$ . Таким образом, можно условно считать, что радикал  $\text{CH}_3$  рождается под лучом с выходом, равным выходу электрона:

$$G_{\text{CH}_3} = G_{e_{\text{гидр}}^-}. \quad (\text{VIII.98})$$

Запишем далее кинетическое уравнение для изменения концентрации иодид-иона, который образуется согласно механизму, предложенному Томасом, по реакциям (62) и (64). Выход иодид-иона по реакции (62) можно считать равным выходу электрона, с учетом чего получим:

$$d[\text{J}^-]/dt = G_{e_{\text{гидр}}^-}I + k_{64}[\text{RON}][\text{CH}_3\text{J}]. \quad (\text{VIII.99})$$

Решая дифференциальное уравнение относительно  $t$  с граничными условиями  $t=0$ ,  $[\text{J}^-]=0$  и считая концентрацию изопропанола неизменной, получим:

$$[\text{J}^-] = G_{e_{\text{гидр}}^-}It + k_{63}[\text{HRON}] \sqrt{G_{\text{CH}_3}I/2k_{65} - xI^2/2}. \quad (\text{VIII.100})$$



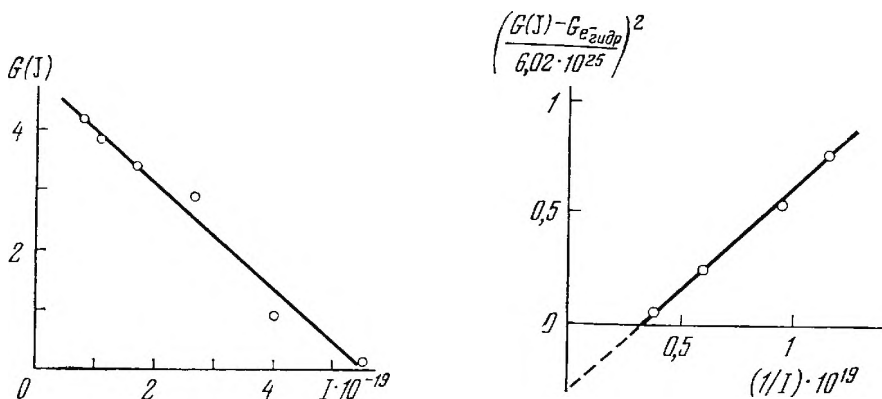


Рис. 82. Зависимость выхода иодид-иона от мощности дозы и водно-спиртовой смеси, содержащей иодистый метил

Рис. 83. Графическая интерпретация уравнения (VIII.103)

Разделим обе части на  $It$ :

$$[J^-]/It = G_{\text{гидр}} + k_{63} [\text{HROH}] \sqrt{G_{\text{CH}_3}/2k_{65}I - x/2}. \quad (\text{VIII.101})$$

Величина, стоящая в левой части, есть выход иодид-иона:

$$[J^-]/It = G(J^-). \quad (\text{VIII.102})$$

Перенесем величину  $G_{\text{гидр}}$  в левую часть и возведем обе части уравнения (VIII.101) в квадрат

$$(G(J^-) - G_{\text{гидр}})^2 = k_{63}^2 [\text{HROH}]^2 (G_{\text{CH}_3}/2k_{65}I - x/2). \quad (\text{VIII.103})$$

Полученное выражение есть уравнение прямой в координатах  $(G(J^-) - G_{\text{гидр}})^2 - 1/I$ . Графическое решение его позволяет определить константы  $k_{65}$  и  $k_{63}$ .

С другой стороны, наличие зависимости выхода продуктов от мощности дозы позволяет сделать заключение о протекании в системе рекомбинационных процессов. Результаты исследований этой системы приведены на рис. 82. При изменении усредненной мощности дозы от  $8,6 \cdot 10^{18}$  до  $5,6 \cdot 10^{19}$  эв/л·сек выход меняется от 4,2 до 0,157 мол/100 эв, становясь, таким образом, много меньше выхода электрона. При выводе уравнения, опираясь на механизм радиолита, принималось, что выход  $J^-$  не может быть меньше электрона:

$$G_{J^-} \geq G_{\text{гидр}}. \quad (\text{VIII.104})$$

Графическая интерпретация уравнения (VIII.103) дана на рис. 83. При построении графика использовались результаты рис. 82, удовлетворяющие условию (VIII.104).

Величина отрезка на оси ординат и тангенс угла наклона дают  $k_{63}^2$  и  $k_{63}^2/k_{65}$ . Значение  $k_{63}$  оказалось равным  $(2 \pm 0,5) \cdot 10^3$  л/моль·сек. Это значение достаточно хорошо совпадает с данными [25], где значение этой константы составляет  $3 \cdot 10^3$  л/моль·сек. В то же время значение константы рекомбинации радикалов  $\text{CH}_3$  получилось равным  $k_{65} = 1 \cdot 10^{12}$ , тогда как литературное значение  $5 \cdot 10^{10}$  л/моль·сек.

Таким образом, результат, полученный при облучении в поле периодического источника системы водный раствор иодистого метила—изотропанол, оказался сходным с результатом, полученным при радиоллизе водных растворов закиси азота и водорода [23] в тех же условиях. В обоих случаях значение константы скорости реакции развития цепи близко совпадает с литературными данными, в то время как константа скорости реакции рекомбинации оказывается сильно завышенной.

Изложенное выше заставляет считать, что завышенные значения констант рекомбинации в том и другом случае — следствие одной и той же причины. Возможные причины, приводящие к подобному результату, перечислены ранее. Однако, в отличие от радиолиза растворов смеси закиси азота и водорода, в настоящем случае существует достаточно точно установленный механизм. В частности, как указывалось, данная система неоднократно исследовалась методом импульсного радиолиза со спектрофотометрической регистрацией короткоживущих частиц.

Таким образом, вряд ли приходится сомневаться в достоверности общепринятого механизма. Тем не менее следует отметить тот факт, что вопреки механизму радиолиза выход иодид-иона при больших мощностях дозы становится меньше выхода электрона, что может быть объяснено протеканием какой-либо реакции с участием  $e_{\text{гидр}}^-$ , не отмеченной в механизме. В частности, вероятно взаимодействие гидратированного электрона с изопропиловым спиртом. Действительно, если иметь в виду, что характерное время неизвестной реакции гибели  $e_{\text{гидр}}^-$  должно быть такое же, как характерное время реакции взаимодействия электрона с иодистым метилом, т. е.  $\sim 10^{-8}$  сек, и учитывая, что концентрация изопропилового спирта, использованная в наших экспериментах, составляла 1 моль/л, получаем константу этой дополнительной скорости реакции  $k = 1/1 \cdot 10^{-8} = 10^8$  л/моль·сек, т. е. получаем значение, совпадающее, согласно [5], со значением константы скорости реакции взаимодействия электрона с изопропиловым спиртом.

Приняв такую гипотезу, рассчитаем новые значения констант  $k_{65}$  и  $k_{63}$ , учитывая, что на реакцию (62) идут не все электроны, образовавшиеся в импульсе, а только меньшая часть, т. е. в уравнении (VIII.103) будем считать  $G_{e_{\text{гидр}}}^- = 0,157$  мол/100 эв (минимальный выход  $G_{\text{J-}}$ ). Однако, как показывают расчеты, существенного отличия не получается:  $k_{63}$  оказывается равной  $5 \cdot 10^3$

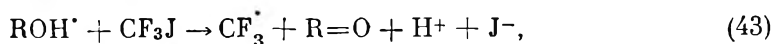
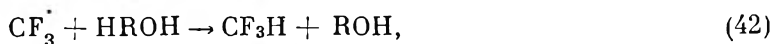
л/моль·сек, тогда как ранее она составляла  $2 \cdot 10^3$  л/моль·сек (литературное значение равно  $3 \cdot 10^3$  л/моль·сек). Константа же рекомбинации остается неизменной, т. е.  $1,12 \cdot 10^{12}$  л/моль·сек.

Из сказанного следует, что обнаруженное противоречие в выходах  $J^-$  действительно может быть объяснено тем, что в системе под действием излучения действительно протекает реакция взаимодействия электрона с изопропанолом. Однако на расчетные кинетические характеристики протекающего процесса это не оказывает существенного влияния и не может объяснить завышенных значений констант скоростей реакции рекомбинации.

Остается, однако, возможность, отмеченная ранее (см. стр. 172), а именно то, что реакция рекомбинации радикалов  $CH_3$  не единственная в данном случае. Возможный вклад второй реакции рекомбинации в механизм радиоллиза будет оценен ниже, здесь же следует отметить, что отличие выполненных экспериментов от описанных в литературе состоит в том, что в нашем случае изучались превращения в системах в поле периодического источника. Вследствие этого не лишено оснований предположение, что завышенные константы скоростей рекомбинации могут явиться следствием тонких эффектов воздействия периодического излучения на различные системы.

#### РАДИОЛИЗ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ТРИФТОРИОДМЕТАН

Радиоллиз водных растворов изопропанола и трифториодметана впервые был исследован в работе [25]. Механизм радиоллиза этой системы схож с механизмом радиоллиза водного раствора иодистого метила и изопропанола. В случае трифториодметана также протекает цепной процесс образования фтороформа:



однако цепь здесь существенно длиннее, чем в случае иодистого метила. По данным [25], выход фтороформа в этих условиях составляет  $G(CF_3H) = 10^3$  мол/100 эв. Объясняется этот эффект тем, что радикал  $CF_3$  более реакционноспособен, нежели  $CH_3$ -радикал. Константа взаимодействия радикала  $CF_3$  с изопропиловым спиртом намного больше, чем соответствующая константа для радикала  $CH_3$  [25].

Высокие выходы продуктов радиоллиза этой системы позволяли надеяться на большую, нежели в других случаях, точность эксперимента. Этот факт, а также то, что в результате фотохими-

ческих исследований однозначно было установлено образование гексафторэтана  $C_2F_6$ , т. е. получены прямые доказательства протекания процесса рекомбинации радикала  $CF_3$ , делает эту систему очень подходящей для исследования ее методом радиоллиза в поле периодического источника.

Все сказанное ранее для иодистого метила остается справедливым и в данном случае. Для случая прямоугольных импульсов рабочая формула будет выглядеть следующим образом:

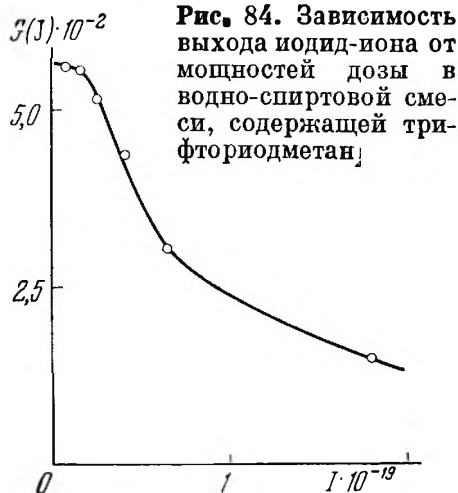
$$(G_{J-} - G_{\text{гидр}})^2 = k_{42}^2 [HROH]^2 (G_{CF_3}/2k_{44}I) - k_{42}^2 [HROH]^2 (x/2). \quad (\text{VIII.105})$$

На рис. 84 представлена зависимость выхода  $J^-$  от мощности дозы периодического излучения. При изменении мощности дозы от  $0,86 \cdot 10^{19}$  до  $1,8 \cdot 10^{20} G_J$  меняется от 560 до 189 *мол/100 эв*. Графическая интерпретация уравнения (VIII.105) приведена на рис. 85.

Константа скорости реакции взаимодействия радикала  $CF_3$  с изопропанолом оказалась равной  $k_{42} = 1,9 \cdot 10^5$  *л/моль·сек*, тогда как литературное значение составляет  $(9,2 \pm 0,9) \cdot 10^4$  *л/моль·сек*. Константа скорости реакции рекомбинации оказалась равной  $3,2 \cdot 10^{11}$  *л/моль·сек*, что является, очевидно, сильно завышенной величиной.

Представляло интерес определение констант скоростей этих реакций методом, при котором излучение интерпретируется последовательностью  $\delta$ -образных импульсов. Как уже указывалось ранее (см. стр. 155), этот метод обладает более широкими граничными условиями по сравнению с методом, когда излучение трактуется как последовательность импульсов прямоугольной формы.

Вследствие этого вычисление абсолютных значений констант скоростей обоими способами позволяло сравнить экспериментальные и теоретические особенности двух вариантов метода радиоллиза в поле периодического источника. На рис. 86 представлена графическая интерпретация уравнения (VIII.40). Значение  $\alpha$  оказалось равным 60. Далее по формуле (VIII.43) и (VIII.42) были определены абсолютные значения констант скоростей: рекомбинации  $CF_3$ -радикалов  $k = 3,2 \cdot 10^{11}$  *л/моль·сек*; реакции захвата радикала  $CF_3$  акцептором —  $2 \cdot 10^5$  *л/моль·сек*. Полученные абсолютные значения констант скоростей совпали со значениями, определенными иным вариантом метода, в случае трактовки из-



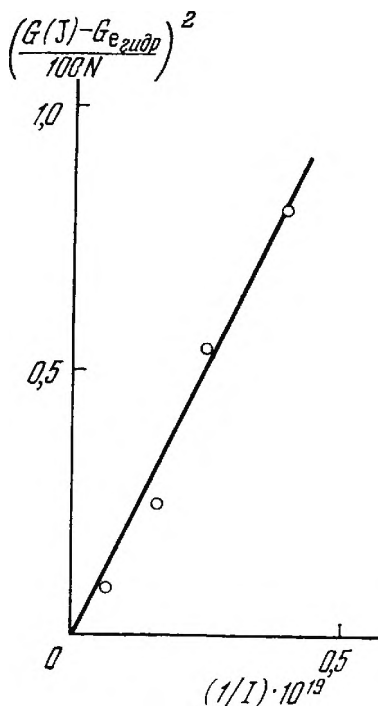


Рис. 85. Графическая интерпретация уравнения (VIII.105)

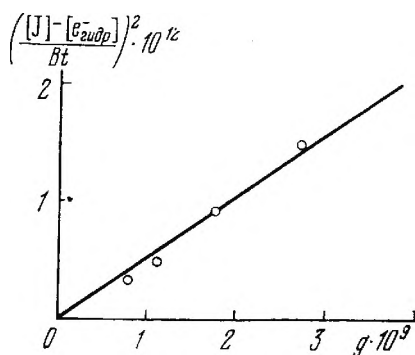


Рис. 86. Графическая интерпретация уравнения (VIII.40)

лучения как последовательности импульсов прямоугольной формы. Таким образом было показано, что расширение границ применимости метода и использование иного подхода к обсчету экспериментальных результатов не влияет на абсолютные значения констант скоростей.

### СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИОЛИЗА В ПОЛЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА

Здесь хотелось бы обсудить некоторые особенности метода, выясненные в процессе использования его для изучения выбранных систем. Как уже упоминалось выше, подбор систем в данном случае не являлся случайным, а диктовался двумя взаимосвязанными причинами.

Во-первых, системы подбирались таким образом, чтобы особенности метода выявились на них достаточно четко и чтобы на основании полученных результатов оказалось возможным сделать заключение о применимости теории к эксперименту.

Во-вторых, исследования радиационно-химических превращений в выбранных системах должно было представить независимую информацию, необходимую для установления механизма, либо, если он был описан ранее, подтверждения его, либо для

определения абсолютных констант скоростей радиационно-химических реакций.

Указанные причины привели к выбору трех различных объектов исследования, характеризующихся принципиально отличной кинетикой превращения.

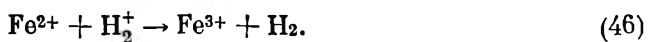
1. Неорганическая система, описывающая совокупность простых реакций.

2. Неорганическая и органическая системы, включающие короткие цепи.

3. Система, в которой наблюдаемые превращения обусловлены наличием длинных цепей.

В качестве нецепной системы был выбран радиолиз сульфата двухвалентного железа в кислой среде в отсутствие кислорода; этот пример является идеальным в качестве модельной системы. Многолетнее использование кислого раствора сульфата железа в качестве дозиметра при радиолизе в условиях стационарного и импульсного излучения позволило достаточно полно установить все протекающие в системе реакции и определить константы скорости большинства из них.

С точки зрения радиолиза в поле периодического источника это давало возможность точно представлять, какие реакции будут играть определяющую роль в окислении двухвалентного железа и какими реакциями можно пренебречь, что сделало математические расчеты достаточно простыми. С другой стороны, методом радиолиза в поле периодического источника была показана возможность окисления двухвалентного железа по механизму, протекающему через образование ион-радикала  $H_2^+$ :



В связи с изложенным выше необходимо подчеркнуть, что наиболее правильным, очевидно, является использование этого метода совместно с методом радиолиза в поле стационарного источника и методом импульсного радиолиза, поскольку совместное использование трех этих вариантов исследования способно наиболее полно выявить картину происходящих в системе изменений.

В табл. 17 приведены абсолютные константы скоростей радиационно-химических реакций, определенные методом радиолиза в поле периодического источника, и абсолютные значения констант тех же реакций, полученные другими методами. Таблица наглядно иллюстрирует определенную особенность полученных результатов. В цепных системах, где рассматривается конкуренция реакции развития цепного процесса и реакции его обрыва путем рекомбинации, значение константы скорости реакции рекомбинации оказывается сильно завышенным по сравнению с величинами, полученными другими способами. В то же



Таблица 17

**Константы скоростей реакций, полученные методом радиолиза  
в поле периодического источника**

Водный раствор	Конкурирующая реакция	$k$ , л/моль·сек	Литературное значение
$\text{Fe}^{2+}$ , pH1	$\text{H} + \text{H}^+$	$7 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$ [5]
	$\text{H} + \text{H}$	$1,47 \cdot 10^{13}$	$1,5 \cdot 10^{10}$ [5]
$\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}$ , pH7	$\text{OH} + \text{H}_2$	$(2 \pm 0,5) \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^7$ [22]
	$\text{OH} + \text{OH}$	$(7 \pm 0,5) \cdot 10^{11}$	$8 \cdot 10^9$ [22]
$\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}$ , pH13	$\text{O}^- + \text{H}_2$	$4 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^7$ [22]
	$\text{O}^- + \text{O}^-$	$8 \cdot 10^{11}$	$10^9$ [22]
$\text{CH}_3 + \text{изопропанол}$ , pH7	$\text{CH}_3 + \text{HROH}$	$(2 \pm 0,5) \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$ [24]
	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3$	$1 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^{10}$ [5]
	$\text{CF}_3 + \text{HROH}$	$1,9 \cdot 10^5$	$(9,2 \pm 0,9) \cdot 10^4$ [25]
$\text{CF}_3\text{J} + \text{изопропанол}$ , pH7	$\text{CF}_3 + \text{CF}_3$	$3,2 \cdot 10^{11}$	

время константа реакции радикала с акцептором (для цепных процессов — реакция развития цепи) дает прекрасное совпадение с литературными данными.

В случае нецепного процесса удовлетворительно совпали обе константы. Естественно заключить поэтому, что метод дает возможность достоверного определения константы скорости реакции радикала с акцептором как для случая нецепных, так и цепных процессов. Что касается завышенного значения константы скорости реакции рекомбинации для цепных процессов по сравнению с известными из литературы значениями констант, то здесь кажутся возможными несколько объяснений. В разделах, посвященных изучению механизма радиолиза конкретных систем, в той или иной связи упоминались некоторые возможные причины возникновения такого явления. Однако здесь хотелось бы изложить их в более систематизированном виде.

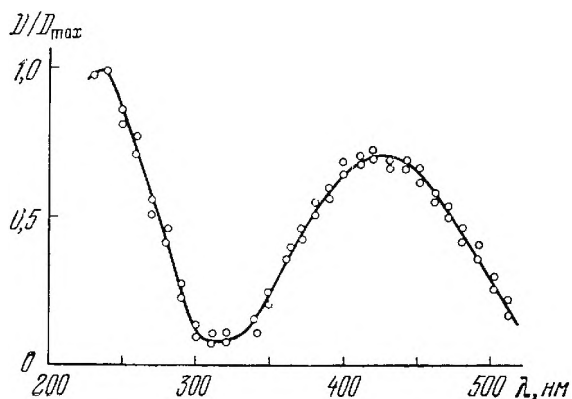
Как видно из табл. 17, разумные значения обеих констант скоростей получились для случая радиолиза растворов сернокислого железа, системы нецепной, но, что самое главное, очень хорошо изученной. Механизм радиолиза кислых растворов сульфата железа можно считать установленным точно. Для случая радиолиза других систем такую гарантию вряд ли можно было дать. Для них были достаточно полно исследованы определенные реакции, представляющие либо теоретический, либо практический интерес, например, реакции взаимодействия  $e_{\text{гидр}}^-$  с  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$ ,  $\text{CF}_3\text{J}$ .

Установлены выходы образования некоторых продуктов в результате цепных процессов. Однако построение такой же

точно схемы радиоллиза для перечисленных систем, как и для случая радиоллиза сульфата железа, по этим данным вряд ли возможно.

Из изложенного выше следует, что одной из возможных причин получения завышенных констант рекомбинации является либо неполнота, либо неточность общего механизма радиоллиза системы. Например, в случае радиоллиза водных растворов, насыщенных закисью азота и водородом, как указывалось выше, в качестве меняющегося параметра было выбрано изменение суммарного давления в системе. Эксперимент продемонстрировал существенное расхождение расчетной константы скорости реакции рекомбинации радикалов с константой, известной из литературы.

**Рис. 87.** Спектр оптического поглощения, наблюдаемый в водных растворах, насыщенных закисью азота и водородом



Для того чтобы расчетная константа, вычисление которой основывалось на известном из литературы механизме, стала разумной, механизм следовало дополнить некоторыми реакциями, дающими дополнительное количество газа в газовую фазу. При этом образование газа должно протекать по реакциям, не входящим в известный из литературы механизм, на основании которого была определена константа. В связи с этим были поставлены эксперименты, выполненные методом импульсного радиоллиза, целью которых было выявление короткоживущих частиц, не учтенных в механизме радиоллиза этой системы.

Исследование спектральных характеристик облученных щелочных растворов, насыщенных смесью закиси азота и водорода, действительно обнаружило образование химически и оптически активных короткоживущих продуктов радиоллиза. Сопоставление с имеющимися в литературе данными по оптическим и кинетическим характеристикам короткоживущих частиц позволило с достаточной точностью провести идентификацию наблюдаемых оптически активных частиц и предположить возможный механизм их образования.

Характер наблюдаемого спектра представлен на рис. 87. Как видно из рисунка, после действия импульса появляются две полосы оптического поглощения: одна в видимой области с макси-

мумом при длине волны 430 нм и другая, расположенная в ближнем ультрафиолете с максимумом в области  $240 \pm 10$  нм. Оценка интенсивности полос поглощения дала величины, равные  $5,3 \cdot 10^4$  и  $3,23 \cdot 10^4$  эв<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> для полос поглощения с максимумами 240 и 430 нм соответственно.

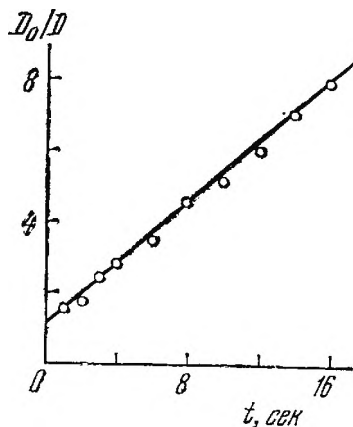
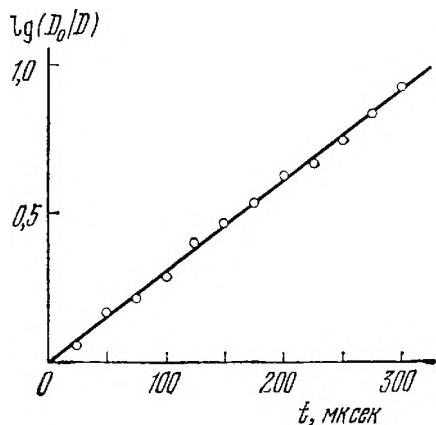
Исследование кинетических характеристик позволяет утверждать, что отмеченные полосы поглощения принадлежат двум различным частицам, поскольку характерное время жизни полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 430$  нм равно 470 мксек, тогда как полоса поглощения с максимумом в ближнем ультрафиолете является значительно более долгоживущей, ее время жизни  $\tau_{1/2} = 3,2$  сек.

Существующие экспериментальные данные позволяют предположить, что ответственной за полосу поглощения с  $\lambda_{\text{max}} = 430$  нм частицей является  $\text{O}_3^-$ . Основанием для этого является полное совпадение кинетических и спектральных характеристик отмеченной частицы с данными, известными из литературы, где указанная частица была уверенно идентифицирована [26, 27]. Приведенные на рис. 87 точки представляют собой результаты исследований авторов, тогда как форма кривой заимствована из работы [27]. Дополнительным аргументом в пользу идентификации данной частицы как  $\text{O}_3^-$  является также совпадение полученных кинетических данных с литературными.

Действительно, в результате многочисленных исследований было установлено, что эти частицы при концентрациях  $\sim 10^{-5} M$  гибнут по закону для реакций 1-го порядка с константой  $k = 1,3 \cdot 10^3$  сек<sup>-1</sup>. В полном соответствии с этим нами было установлено, что кинетика гибели частицы с  $\lambda_{\text{max}} = 430$  нм подчиняется экспоненциальному закону, причем рассчитанная константа скорости гибели этой частицы оказалась равной  $(1,4 \pm 0,5) \cdot 10^3$  сек<sup>-1</sup> (рис. 88).

Идентификация второй, ультрафиолетовой, полосы менее надежна. Связано это с тем, что в области 240 нм могут поглощать, согласно [27], несколько частиц. С другой стороны, менее надежная идентификация полосы с максимумом 240 нм объясняется тем, что современные установки для спектрофотометрической регистрации короткоживущих частиц обладают сравнительно невысокой разрешающей способностью в интервале длин волн  $\sim 240$  нм. Тем не менее можно утверждать, что спектральные характеристики частицы с максимумом в области 240 нм удовлетворительно совпадают с характеристиками аналогичной полосы поглощения, приписанной в работе [28] ион-радикалу  $\text{O}_2^-$ . Однако сопоставление кинетических характеристик, полученных в этой работе, с результатами других исследований выявляет существенное расхождение.

Определенная здесь константа скорости гибели этой частицы (расчетная величина  $k = 10^4$  л/моль·сек) (рис. 89) и константы скорости гибели, полученные в ряде других работ, существенно



**Рис. 88.** Анаморфоза кинетической кривой гибели оптического поглощения в водных растворах, насыщенных закисью азота и водородом ( $\lambda=430$  нм)

**Рис. 89.** Анаморфоза кинетической кривой гибели оптического поглощения в водных растворах, насыщенных закисью азота и водородом ( $\lambda=240$  нм)

отличаются, несмотря на то что время жизни частицы  $O_2^-$  наблюдалось весьма значительным и близко совпадало. Возможным объяснением этого расхождения служит тот факт, что в щелочных растворах закиси азота и водорода частица  $O_2^-$  была идентифицирована впервые.

Вполне возможно, что в случае другой системы, в частности в растворах чистого кислорода, на этой длине волны могут поглощать несколько различных частиц [26, 27].

На основании определенных экспериментально величин и литературных значений коэффициента экстинкции [29] были рассчитаны выходы  $O_2^-$  и  $O_3^-$  при pH 13, оказавшиеся равными 27,1 и 16,1 мол/100 эк соответственно. Примечательно, что обе частицы наблюдаются только в щелочных растворах.

Отсутствие в системе кислорода до облучения исключает возможность возникновения частиц  $O_2^-$  и  $O_3^-$  за счет взаимодействия первичных частиц  $e_{\text{гидр}}^-$  и  $O_{\text{гидр}}^-$  с кислородом. В связи с этим вопрос о путях образования наблюдавшихся частиц представляется весьма любопытным. На основании накопленного экспериментального материала можно сделать некоторые предположения в этом направлении.

Высокие выходы частиц, определенные нами, заставляют сделать предположение, что наблюдаемые частицы возникают в процессе цепного превращения смеси закиси азота и водорода, инициируемого излучением. На это указывает характер изменения оптической плотности облученного раствора со временем, представленный на рис. 90. Как видно из рисунка, нарастание оптической плотности продолжается и после конца импульса в течение

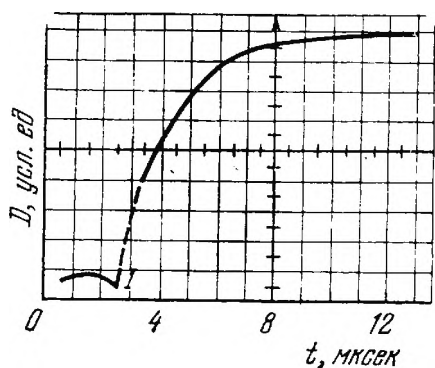


Рис. 90. Нарастание оптической плотности после действия импульса электронов ( $I$  — конец импульса) ( $\lambda=430$  нм)

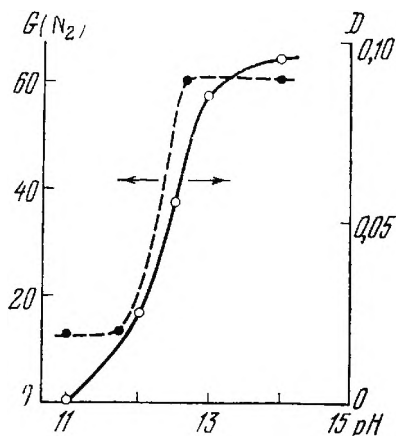
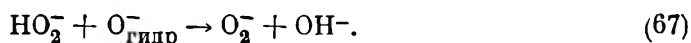


Рис. 91. Изменение оптической плотности и выхода азота в зависимости от рН системы

примерно 4—5 мксек, что можно отнести ко времени завершения протекания цепного процесса, инициированного во время импульса (поскольку собственное время жизни частицы много больше).

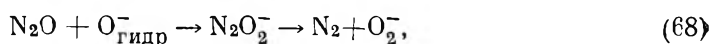
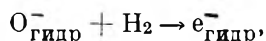
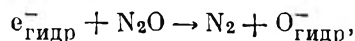
Дополнительным аргументом в пользу высказанного предположения является обнаруженный экспериментально симбатный характер изменения оптической плотности и выхода цепного процесса (измеренного в [22] по образованию азота) в зависимости от рН системы, представленный на рис. 91.

Нет сомнения, что существование обнаруженных в наших исследованиях короткоживущих частиц должно быть учтено при составлении и расчетах реакционной схемы инициируемого излучением цепного процесса. Это заключение по смыслу своему совпадает со сделанным ранее на основании теории метода периодического источника выводом о том, что существующая схема исследуемого процесса является неполной и что следует расширить области реакций рекомбинаций. Эти дополнительные реакции должны обеспечивать образование частиц  $O_2^-$  и  $O_3^-$ , обнаруженных в настоящих исследованиях. Так, в частности, Дейнтон [22] указывал на возможность обрыва цепного процесса по реакции



Такая реакция учитывает образование одной из обнаруженных частиц при радиоллизе данной системы. С другой стороны, высокие выходы обеих частиц делают возможным предположение о протекании в системе разветвленного цепного процесса. Такой процесс, наряду с описанными ранее реакциями образования азота,

может включать реакции, дающие частицы  $O_2^-$  и  $O_3^-$ , например:



Учетом реакций (68) и (69) можно объяснить ряд экспериментальных фактов.

1. Образование оптически активных частиц.

2. Эти реакции являются реакциями обрыва процесса цепного разложения водорода, причем процесс этот завершается за времена, существенно меньшие времени жизни детектируемых частиц (порядка времени нарастания оптической плотности после импульса, см. рис. 90).

3. Появление дополнительных молекул газа в газовой фазе.

К вопросу о неточности механизма как причине получения завышенных констант скоростей реакций рекомбинации по смыслу тесно примыкает вопрос о том, что при рассмотрении механизма радиолиза, возможно, учитываются не все реакции рекомбинации радикалов. Полный учет этих реакций особенно важен при исследовании именно цепных процессов, так как в этом случае реакции рекомбинации радикалов являются реакциями обрыва цепи. Например, для случая радиолиза водно-спиртовых растворов  $CH_3J$  и  $CF_3J$  принималось, что единственной реакцией обрыва цепи является рекомбинация радикалов  $\dot{CH}_3$ , а радикал  $RON$  в данных условиях не рекомбинирует.

Если же предположить возможность рекомбинации радикалов  $RON$ , то очевидно, что измеряемая константа по своему смыслу является константой скорости некоего сложного процесса обрыва цепи, конкурирующего с реакциями ее развития. Неучет какой-нибудь реакции рекомбинации, вероятно, влечет за собой завышение константы, однако введение еще одной реакции рекомбинации для случая радиолиза в поле периодического источника весьма усложняет математический аппарат метода. Действительно, если в случае механизма радиолиза водно-спиртового раствора  $CH_3J$  (см. стр. 174) ввести рекомбинацию радикалов  $RON$ , то уравнения для изменения концентрации продуктов радиолиза запишутся в виде

$$d[CH_3]/dt = G_{CH_3}I + k_{64}[RON][CH_3J] - k_{63}[CH_3][HROH] - \\ - 2k_{65}[CH_3]^2 - k_{65x}I^2,$$

$$d[RON]/dt = k_{63}[CH_3][HROH] - k_{64}[RON][CH_3J] - 2k_{66}[RON]^2 - k_{66x}I^2.$$

Применяя метод стационарных концентраций и решая систему



уравнений, получаем выражение для радикалов  $\text{RON}$  и  $\text{CH}_3$ :

$$[\text{RON}] = \frac{k_{64} [\text{CH}_3\text{J}]}{4k_{23}} \pm \sqrt{\frac{k_{64}^2 [\text{CH}_3\text{J}]^2}{16k_{23}^2} - \frac{k_{63} [\text{CH}_3] [\text{HROH}] - k_{66} I^2}{2k_{23}}},$$

$$[\text{CH}_3]^2 = \frac{G_{\text{CH}_3} I - 2k_{66} [\text{RON}]^2 - k_{66} x I^2 - k_{65} x I^2}{2k_{65}}.$$

Из системы этих уравнений в принципе можно определить стационарные концентрации радикалов, однако в конечное выражение войдут еще два неизвестных,  $k_{64}$  и  $k_{66}$ , что сделает решение уравнений невозможным в пределах имеющегося материала.

Изложенный материал наглядно демонстрирует, что метод облучения в периодическом режиме может явиться независимым источником информации о кинетических характеристиках короткоживущих продуктов радиолитиза. При определении таких характеристик метод радиолитиза в поле периодического источника может иметь ряд преимуществ по сравнению с методом импульсного радиолитиза. Привлекательными чертами метода является относительная простота аппаратуры и методов анализа, а также возможность использовать его для нецепных систем.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Бродский, А. А. Черненко. ДАН СССР, 188, 131 (1969).
2. А. М. Бродский, А. А. Черненко. Химия высоких энергий, 4, 201 (1970).
3. А. М. Бродский, А. А. Черненко. Химия высоких энергий, 4, 347 (1970).
4. А. М. Бродский, А. А. Черненко. ДАН СССР, 197, 1118 (1971).
5. А. К. Пикаев. Импульсный радиолитиз воды и водных растворов. М., «Наука», 1965.
6. Т. А. Фрунзе, С. А. Кабакии и др. Химия высоких энергий, 5, 85 (1971).
7. H. Fricke, S. Morze. Philos. Mag., 7, 129 (1929).
8. N. A. Schischakov. Philos. Mag., 14, 138 (1932).
9. N. Miller. J. Chem. Phys., 18, 29 (1950).
10. A. Allen, W. G. Rotschild. Radiat. Res., 7, 591 (1957).
11. I. Weiss. Nature, 165, 728 (1950).
12. T. Rigg, G. Steiss, J. Weiss. Proc. Roy. Soc., A211, 375 (1952).
13. Crapski, G. Stein. Nature, 182, 598 (1958).
14. G. Steiss. Disc. Faraday Soc., 1960, 235.
15. G. Czapski, J. Iortner, G. Steiss. J. phys. chim., 65, 960 (1961).
16. Б. В. Эршлер. ЖФХ, 36, 913 (1962).
17. H. A. Schwarz. J. Phys. Chem., 67, 2827 (1963).
18. S. O. Nielson, O. Pagsberg et al. Chem. Commun., 1968, 1523.
19. G. Czapski, J. Iortner. Nature, 188, 4744 (1960).
20. G. G. Iayson et al. Trans. Faraday Soc., 65, 2453 (1969).
21. C. H. Cheek, J. W. Swinnerton. J. Phys. Chem., 68, 1429 (1964).
22. F. Dainton, D. C. Walker. Proc. Roy. Soc., A285, 339 (1965).
23. Т. А. Фрунзе, С. А. Кабакии и др. Химия высоких энергий, 6, 85 (1971).
24. J. K. Thomas. J. Phys. Chem., 71, 1919 (1967).
25. G. Bullock, R. Cooper. Trans. Faraday Soc., 66, 2055 (1970).
26. J. H. Baxendale et al. Nature, 201, 468 (1964).
27. G. Szapski, L. M. Dorfman. J. Phys. Chem., 68, 1169 (1964).
28. E. J. Hart. Radiation Res., 4, 483 (1956).
29. D. Bexar, G. Czapski. Israel J. Chem., 8, 699 (1970).

## ГЛАВА IX

# МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ КИНЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ. ПРИМЕНЕНИЕ ЭВМ

Основоположителем научного изучения кинетики химических реакций был русский ученый Н. Н. Бекетов. Он выявил зависимость направления химического процесса от концентрации реагирующих веществ и экспериментально обосновал положение, которое позже в математической форме было выражено законом действующих масс. Развитие работ в этом направлении требует глубокого знания кинетических закономерностей и разработки методов предварительного математического расчета.

Особое значение приобретают сегодня математические методы исследования и применение вычислительной техники. Ведь практически любой реальный химический процесс обусловлен и управляется множеством факторов или, выражаясь языком математики, зависит от множества переменных величин. Нужны математический анализ количественного значения отдельных переменных, умение выделить среди них главные и, наконец, вывести количественные законы управления данным процессом.

Сказанное в полной мере относится к исследованиям, проводимым импульсным методом. В настоящей главе сделана попытка сгруппировать наиболее употребительные приемы и дать читателю представление о современных методах математической обработки данных импульсных кинетических исследований.

## КИНЕТИКА В ИМПУЛЬСНОМ РАДИОЛИЗЕ

Наиболее простым и универсальным способом определения констант скорости быстропротекающих процессов в условиях импульсного облучения является принцип изоляции. Специфика его, несколько отличающаяся принцип изоляции от широко применяемого в обычной химической кинетике метода псевдомолекулярности<sup>1</sup>, определяется одновременным образованием во время действия импульса излучения целого ряда весьма реакционных

<sup>1</sup> Напомним, что в методе псевдомолекулярности сознательно прибегают к использованию избытка концентрации одного из участвующих в реакции 2-го порядка реагентов над другим. Это приводит к вырождению бимолекулярного взаимодействия в реакцию 1-го порядка относительно вещества с более низкой концентрацией.

частиц, могущих взаимодействовать как с вводимым акцептором, так и между собой. Это приводит к усложнению реакционной кинетической схемы, вследствие чего часто бывает трудно или невозможно выразить закон изменения концентрации наблюдаемой частицы в аналитическом виде. Поэтому и вводится дополнительное условие, чтобы скорость взаимодействия детектируемой частицы (X) с реагентом, присутствующим в подавляющем избытке [Ac], значительно превосходила сумму скоростей параллельных матричных реакций с участием этой детектируемой частицы, т. е.

$$k_{Ac} [X] [Ac] \gg [X] \sum_{i=1}^n k_i [Y]_i. \quad (IX.1)$$

Здесь  $k_{Ac}$  и  $k_i$  — константы скорости реакций детектируемой частицы X с акцептором и образующимися при действии импульса продуктами радиолиза матрицы с концентрацией  $[Y_i]$ . Так, например, если для реакции



истинная скорость

$$-d[X]/dt = k_{Ac} [X] [Ac], \quad (IX.2)$$

то при  $[Ac]_0 \gg [X]_0$  (где  $[Ac]_0$  и  $[X]_0$  — начальные концентрации реагентов) можно записать

$$-d[X]/dt = -d[Ac]/dt \simeq k_{Ac} [X] [Ac]_0 \equiv k' [X], \quad (IX.3)$$

где  $k' = k_{Ac}[Ac]_0$ . Уравнение (IX.3) является уравнением для скорости реакции 1-го порядка, и аналитическое решение его показывает, что концентрация реакционноспособной частицы X меняется экспоненциально за время протекания процесса

$$c_X(t) = c_X(0) \exp(-k't), \quad (IX.4)$$

в пределе достигая нулевого значения.

Очевидно, что принцип изоляции применим для случая реакций с веществами, концентрации которых могут быть заданы независимо, т. е. для реакций с различными акцепторами — веществами, специально вводимыми в систему, а также для некоторых реакций с продуктами радиолиза, которые известны в стабильном состоянии, например с  $H_3O^+$ , существующим в растворах обычных кислот, перекисью водорода и т. д. При уменьшении концентрации первичных частиц, пропорциональной дозе в импульсе, достижение условия псевдомономолекулярности может быть осуществлено при меньших концентрациях акцептора.

Принцип изоляции очень широко используется в импульсном радиолизе, причем привлекательными сторонами его является то, что он весьма универсален и не связан с громоздкими расчетами, а также прост с точки зрения техники радиационно-

химического эксперимента. Кроме того, имеется четкий критерий правильности предполагаемого механизма реакции, а именно прямая пропорциональность измеряемой константы псевдопервого порядка концентрации акцептора.

Обычно, однако, в химической кинетике требуется путем анализа имеющихся данных по изменению концентрации какого-либо продукта в ходе некоторой реакции вычислить константу скорости реакции  $k$  в предположении, что эта реакция 1-го порядка, и установить, окажется ли при этом предполагаемая константа действительно постоянной величиной. В противном случае возможно, что кинетика процесса описывается законом 2-го или более высоких порядков <sup>2</sup>.

Практически единственным отличием реакции 2-го или более высоких порядков является то, что скорость процесса оказывается пропорциональной произведению концентраций двух или более реагирующих веществ. Естественно поэтому, что и для этого случая может быть найдено аналитическое решение, описывающее зависимость концентрации реагирующих веществ от времени протекания процесса, только математическое выражение будет более сложным. Однако и здесь принадлежность той или иной реакции к процессам 1-го или 2-го порядков определяется в первую очередь тем, что вычисленные по соответствующей кинетической формуле значения констант при различных  $t$ , соответствующих опытным данным, сохраняются постоянными и расхождения отдельных ее значений не выходят за рамки экспериментальной ошибки.

Описанный метод анализа кинетики исследуемых химических превращений удобно выполнять графически: в этом случае при удачном выборе соответствующей системы координат ход процесса во времени изображается прямой линией, угловой коэффициент которой равен константе скорости идентифицируемой реакции. Такой способ кинетической обработки полученных экспериментальных данных получил поэтому общее название метода линейных анаморфоз.

Если превращение частицы  $X$  фиксируются спектрофотометрически, ее концентрация в (IX.4) может быть заменена пропорциональной ей величиной оптической плотности

$$D_X(t) = c_X(t) \varepsilon_X l, \quad (\text{IX.5})$$

где  $\varepsilon_X$  — коэффициент экстинкции частицы  $X$ ;  $l$  — длина оптического пути светового луча в образце.

Так, например, рис. 92 показывает изменение интенсивности поглощения  $\bar{\epsilon}_{\text{гидр}}$  при взаимодействии его с кислородом в раст-

<sup>2</sup> Практически встречаются реакции 1-го, 2-го и 3-го порядка, а реакции более высоких порядков не встречаются. Кроме того, могут быть реакции нулевого порядка, отображающие процессы, скорость которых сохраняется постоянной во времени. Встречаются также реакции, порядок в которых выражается дробным числом.

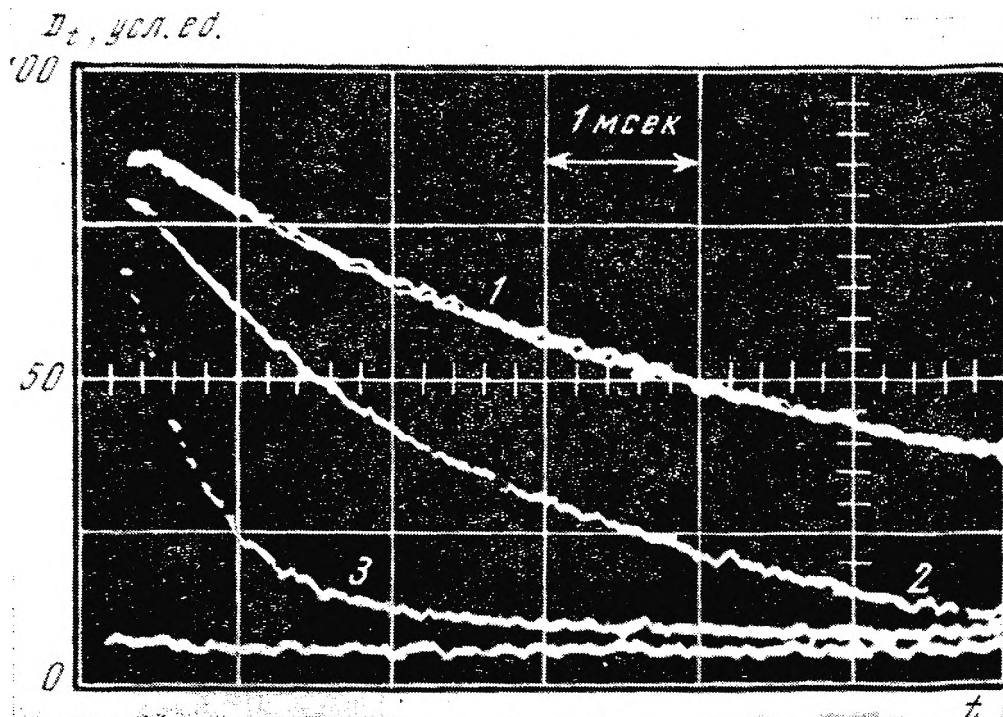


Рис. 92. Осциллограмма спада оптического поглощения  $\bar{e}_{\text{гидр}}$  в щелочных растворах кислорода

1 — раствор не содержит  $O_2$ ; 2 — раствор содержит 11 ммоль/л  $O_2$ ; 3 — раствор содержит 107 ммоль/л  $O_2$

ворах, содержащих различные концентрации последнего. Графическая интерпретация кинетики гибели  $\bar{e}_{\text{гидр}}$  в этих экспериментах представлена рис. 93, использованным Хартом с сотр. [1] для определения абсолютной величины  $k_9$ .

Линейная анаморфоза изученной в работе [2] реакции 2-го порядка образования димера окиси хлора



изображена на рис. 94. Рассчитанная по угловому коэффициенту величина  $2k/\epsilon = (1,5 \pm 0,1) \cdot 10^6$  см/сек.

Однако описанные элементарные приемы применимы только в идеальном случае, когда исследуется одна-единственная реакция какого-то определенного порядка. Радиационно-химические же процессы в отношении кинетики часто определяются двумя или большим числом простых реакций и по форме связи последних между собой делятся на параллельные, последовательные, обратимые и смешанные.

Параллельными химическими реакциями называются реакции в случаях, когда исходное вещество взаимодействует одновременно с разными веществами в разных направлениях, например,



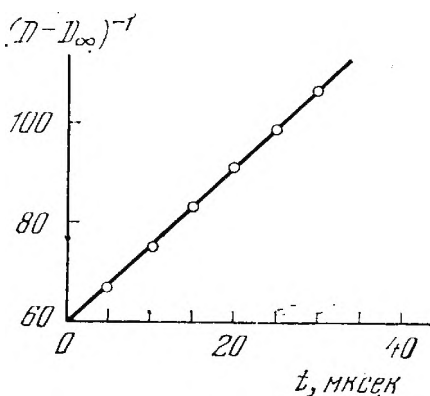
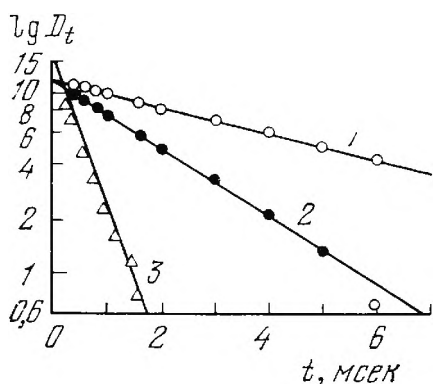


Рис. 93. Линейные анаморфозы кривых исчезновения  $e_{\text{гидр}}^-$  по закону для псевдомономолекулярной реакции с кислородом (см. рис. 92)

Рис. 94. Линейная анаморфоза бимолекулярного взаимодействия  $\text{ClO}$  ( $\lambda = 280 \text{ нм}$ )

если исследуемое соединение может одновременно реагировать по реакциям 1-го и 2-го порядков. Метод линейных анаморфоз становится в этом случае неоднозначным, и применение его бессмысленно. Неудобство это связано с тем, что процесс исчезновения соединения параллельно по двум реакциям разного порядка<sup>3</sup> описывается уравнением, которое не является линейным ни в одной из используемых систем координат.

В таких случаях иногда удобнее оказывается иметь дело не с интегральным уравнением для концентрации детектируемой частицы, а непосредственно с его дифференциальной формой [3]. Другими словами, целесообразно использовать данные не о зависимости концентраций в исследуемой системе от времени, а о скорости изменения этих концентраций в зависимости от мгновенной величины самих концентраций. Такие данные возможно получить графически или алгебраически из обычных кинетических зависимостей.

Допустим, например, что детектируемая частица исчезает только в параллельных реакциях 1-го и 2-го порядков. Тогда скорость ее гибели запишется в виде:

$$-d[X]/dt = k_1[X] + [X] \sum_{i=1}^n k_i[Y_i]. \quad (\text{IX.6})$$

Записанное уравнение является, по-видимому, довольно общим случаем для импульсного радиолиза. Первый член его включает

<sup>3</sup> Применение достаточных для подавления всех матричных реакций концентраций акцептора ограничивается временным разрешением при разумных значениях  $RC$ -цепочки. Кроме того, использование в этих целях сравнительно больших концентраций акцептора всегда снижает концентрации оптически активных частиц в момент окончания импульса за счет протекания реакций во время действия импульса.



в себя любую реакцию, мономолекулярную или псевдопервого <sup>4</sup> порядка (например, реакцию с растворителем и т. п.). Существенно, что скорость исчезновения частицы по этим реакциям сравнима с суммой скоростей параллельных бимолекулярных реакций, с другими продуктами радиолиза, генерируемыми действием импульса.

Если левую и правую части уравнения (IX.6) поделить на концентрацию  $[X]_0$  в некоторый фиксированный момент времени <sup>5</sup>  $t=0$ , то в результате получим

$$-\frac{d}{dt} \left( \frac{[X]}{[X]_0} \right) \Big|_{t=0} = k_I + [X]_0 \sum_{i=1}^n k_i \frac{[Y_i]_0}{[X]_0}. \quad (\text{IX.7})$$

Необходимое условие практического использования полученного уравнения для обработки результатов эксперимента — по-

стоянство члена  $\sum_{i=1}^n k_i ([Y_i]_0 / [X]_0)$ . В разбираемых условиях импульсного облучения это означает, что за время действия импульса не протекают реакции тех частиц, чьи концентрации входят в уравнение (IX.7). Это условие можно записать в виде

$$G_X I / 100N \gg k_I [X] + [X] \sum_{i=1}^n k_i [Y_i], \quad (\text{IX.8})$$

где  $G_X$  — радиационно-химический выход частицы  $X$ ;  $I$  — мощность дозы излучения в импульсе;  $N$  — число Авогадро. Очевидно, при условии, что все реакционноспособные частицы рождаются только в результате введения энергии в систему,

$$[Y_i]_0 / [X]_0 = G_Y / G_X.$$

Тогда (IX.7) можно переписать в виде

$$v = k_I + k_{\text{эфф}} [X]_0, \quad (\text{IX.9})$$

где

$$v = -\frac{d}{dt} \left( \frac{[X]}{[X]_0} \right) \Big|_{t=0} \quad \text{и} \quad k_{\text{эфф}} = \sum k_i [Y_i]_0.$$

При спектрофотометрическом детектировании частицы  $X$ , используя (IX.5), можно (IX.9) преобразовать к виду

$$v = k_I + k_{\text{эфф}} (D_0 / \epsilon_X l) = k_I + b D_0, \quad (\text{IX.10})$$

где  $b = k_{\text{эфф}} / \epsilon_X l$ .

<sup>4</sup> Следует подчеркнуть, что основанный на методе псевдомономолекулярности принцип изоляции не учитывает возможности протекания в системе истинно мономолекулярных реакций и реакций псевдопервого порядка с растворителем, а следовательно, не дает в принципе установить возможность их протекания и определить абсолютные значения констант скорости таких реакций.

<sup>5</sup> Например, в конце импульса.

Выражение (IX.9) и соответственно (IX.10) представляют собой уравнение прямой, в которой роль независимой переменной играет концентрация (или  $D_0$  — интенсивность поглощения) детектируемой частицы в момент окончания импульса ( $t=0$ ). Меняя дозу за импульс, легко экспериментально определить коэффициенты уравнения  $k_1$  и  $k_{эфф}$ . При этом величина производной нормированной концентрации в момент времени  $t=0$  может быть определена графическим методом предварительного нахождения нормали в точке  $t=0$  с последующим проведением перпендикуляра или методом Грегори — Ньютона [4].

Таким образом, для момента времени  $t=0$  уравнение приобретает линейную форму и оказывается возможным графически определить значения констант скорости процессов 1-го и 2-го порядков (см. рис. 26), определяя начальные, т. е. при  $t=0$ , скорости исчезновения изучаемого соединения в зависимости от исходных концентраций реагирующих веществ. Кроме того, согласно (IX.8), эффективная константа может служить ориентиром при оценке величин констант скорости реакций с другими продуктами радиолиза воды и их выходов.

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭМПИРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Различные быстрые методы детектирования, используемые в условиях импульсного радиолиза, позволяют исследовать изменение во времени концентрации  $c=f(t)$  активной частицы. Однако в ряде случаев найти аналитический вид функции  $c=f(t)$  довольно сложно из-за того, что, как было установлено в ряде работ (см., например, [5]), исчезновение детектируемой частицы во времени происходит в результате протекания одновременно нескольких реакций, количество и константы которых точно не известны. Это приводит к необходимости в целом ряде случаев найти эмпирическую формулу  $c=f(t)$ , значения которой при  $t=t_i$  несколько возможно мало отличаются от опытных данных [6]. Принцип такого выбора демонстрирует анализ кинетики релаксации сольватированных электронов в инертной матрице — в растворе ЗМ КОН. Изменение оптической плотности в ходе реакции приведено ниже.

$t, \text{ мксек}$	0	2	4	6	8	10	12	14	16
$D$	0,1296	0,0991	0,0737	0,0565	0,0434	0,306	0,0241	0,0182	0,0150

Выбранные времена отсчета обозначим  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , а соответствующие им значения оптической плотности образца  $y_1, y_2, \dots, y_n$ . Предположим, что для приведенной системы значений  $x_i$  и  $y_i$  существует эмпирическое выражение вида

$$y = f(x, a, b), \quad (\text{IX.11})$$

содержащее два постоянных параметра. Придавая функции (IX.11) три произвольным образом выбранных табличных (частных)

значения, можно исключить эти последние и найти необходимое условие существования предположенной зависимости для данной системы точек  $(x_i, y_i)$ .

Для случая, когда детектируемая реакционноспособная частица исчезает после импульса по реакции 1-го порядка, искомое условие имеет следующий вид:

$$y' = \sqrt{y_1 y_n}, \quad x' = (x_1 + x_n) / 2. \quad (\text{IX.12})$$

Т. е. в том случае, если экспериментально определенная зависимость концентрации частицы от времени подчиняется уравнению

$$y = a \exp (bx), \quad (\text{IX.13})$$

среднеарифметическому значению независимой переменной  $x'$  должно соответствовать среднегеометрическое значение  $y'$ .

Как уже указывалось, однако, исчезновение короткоживущих частиц в матрице обычно подчиняется закону для скорости реакций 2-го порядка, т. е. описывается уравнением

$$y = 1 / (ax + b). \quad (\text{IX.14})$$

Тогда, используя опять выбранное значение независимой переменной в промежуточной точке для трех анализируемых точек

$$y_1 = \frac{1}{ax_1 + b}; \quad y' = \frac{1}{a(x_1 + x_n) / 2 + b}; \quad y_n = \frac{1}{ax_n + b} \quad (\text{IX.15})$$

и исключая независимые параметры  $a$  и  $b$ , находим необходимое условие

$$y' = 2y_1 y_n / (y_1 + y_n). \quad (\text{IX.16})$$

Таким образом, для того чтобы экспериментальная кривая описывалась выражением типа (IX.14), среднеарифметическому значению  $x'$  должно соответствовать среднегармоническое значение  $y'$ .

Установление вида эмпирической формулы завершается вычислением исходя из экспериментальной кривой абсолютного значения разности  $y' - \bar{y}'$ . Предпочтение отдается тому из испытуемых выражений, для которого указанное расхождение наименьшее. Табл. 18 демонстрирует пример подобного сравнения. Как следует из помещенных в ней оценок  $D'_{\text{расч}} - D'_{\text{эксп}}$ , исследуемая зависимость лучше описывается уравнением для скорости реакций 1-го порядка.

После выбора эмпирической формулы, наилучшим образом описывающей экспериментальные данные, следует установить значения входящих в нее параметров  $k$  и  $c_0$ . Величина  $k$  определяется по методу наименьших квадратов, подробно описанному в литературе [5], а начальную концентрацию гидратированных электронов  $c_0$  определяют из соотношения  $D_0 = \epsilon l c_0$ . Если процесс

Т а б л и ц а 18

Установление порядка релаксации  $e_{\text{гидр}}^-$  в щелочах

Закон протекания реакции	$\bar{t}', \text{ мксек}$	$\bar{D}'_{\text{расч}}$	$\bar{D}'_{\text{эксп}}$	$\bar{D}'_{\text{расч}} - \bar{D}'_{\text{эксп}}$
$c = c_0 \cdot \exp(-k_I t)$	8	0,0338	0,0434	0,0004
	6	0,0559	0,0565	0,0006
	4	0,0747	0,0737	0,0010
	2	0,0978	0,0991	0,0013
	8	0,0269	0,0434	0,0165
$c = \frac{1}{k_{II} t + 1/c_0}$	6	0,0407	0,0565	0,0158
	4	0,0650	0,0737	0,0080
	2	0,0940	0,0991	0,0051
	8	0,0269	0,0434	0,0165

распада подчиняется закону

$$-dc/dt = k_I c + k_{II} c^2, \quad (\text{IX.17})$$

то, вводя переменные  $y=1/c$  и  $x=t$  и решив это уравнение, можно его привести к виду

$$y = a \exp bx + C, \quad (\text{IX.18})$$

т. е. получаем эмпирическую формулу с тремя параметрами.

Чтобы вывести критерий пригодности зависимости типа (IX.18), предположим, что значения  $x_i$  равноотстоящие, т. е.

$$\Delta x_i = h = \text{const} \quad (i = 1, 2 \dots n-1).$$

Из (IX.18) имеем

$$y_i = a \exp bx_i + C \quad \text{и} \quad y_{i+1} = a \exp b(x_i + h) + C,$$

отсюда

$$y_{i+1} - y_i = \Delta y \equiv a_1 \exp bx_i, \quad (\text{IX.19})$$

где  $a_1 = a(\exp bh - 1)$ . Логарифмируя (IX.19), получаем

$$\lg \Delta y = \lg a_1 + Mbx_i,$$

где  $M=0,4343$  — переходный коэффициент от натуральных логарифмов к десятичным.

Таким образом, при наличии зависимости (IX.18) точки  $N_i (x_i, \lg \Delta y_i)$ , где  $i=1, 2 \dots n$ , расположены на прямой. Учитывая, что  $\Delta x_i$  постоянны, получаем искомый критерий

$$\Delta (\lg \Delta y_i) = \text{const} \quad (i = 1, 2 \dots n). \quad (\text{IX.20})$$

Теперь определим параметр  $C$ . Для этого перенесем его в левую часть уравнения (IX.18) и, логарифмируя, получим

$$\lg (y - C) = \lg a + (bM) x. \quad (\text{IX.21})$$

Обозначая  $\lg(y-c)=Y$ , будем иметь

$$Y = \lg a + bMx. \quad (\text{IX.22})$$

Выберем крайние точки  $M_1(x_1, y_1)$  и  $M_n(x_n, y_n)$  и составим среднеарифметическое  $x' = (x_1 + x_n)/2$ . Для  $x'$  найдем соответствующее значение  $y'$  либо из графика, либо линейной интерполяцией. Подставляя это значение в эмпирическую формулу (IX.18), для трех точек будем иметь

$$y_1 = a \exp bx_1 + C, \quad y' = a \exp b(x_1 + x_n)/2 + C, \quad y_n = a \exp bx_n + C,$$

отсюда  $y_1 - C = a \exp bx_1$ ,  $y_n - C = a \exp bx_n$ , следовательно,

$$(y_1 - C)(y_n - C) = (y' - C)^2. \quad (\text{IX.23})$$

Решив уравнение (IX.23) относительно  $C$ , получим

$$C = (y_1 y_n - (y')^2)/(y_1 + y_n - 2y'). \quad (\text{IX.24})$$

Если зависимость (IX.22) линейна, то параметры  $a$  и  $b$  легко определить обычным способом.

### ЭЛЕКТРОННЫЕ МОДЕЛИРУЮЩИЕ УСТАНОВКИ

В большинстве импульсных радиационно-химических задач обычно требуется исследовать характер протекания какого-либо процесса, оценить влияние изменения того или иного параметра на ход процесса и сопоставить различные варианты однотипных описаний процесса. Сама по себе эта задача достаточно сложна, поскольку в исследуемой системе обычно протекает большое количество реакций с участием детектируемой частицы как непосредственно во время импульса, так и после него. В некоторых случаях, применяя очень высокие концентрации исследуемого акцептора, удастся добиться настолько значительного превышения скорости реакции детектируемой частицы с указанным акцептором над всеми остальными реакциями гибели, что становится возможным исследовать выделенную реакцию с акцептором в чистом виде. В этом случае математическая обработка эксперимента сводится к решению одного линейного дифференциального уравнения и проведение ее не встречает каких-либо затруднений.

Однако указанные оптимальные условия далеко не всегда являются достижимыми, и обычно кинетика гибели частицы описывается системой нелинейных дифференциальных уравнений, как правило, не имеющей простого аналитического решения. Однако даже в тех случаях, когда решение есть, поиски его требуют значительных затрат времени и высокой квалификации вычислителя. Для нахождения решения приходится вводить поэтому различные упрощения, что выражается в конечном итоге в падении точности и доказательности эксперимента. Избежать этого можно, если использовать при математической обработке

экспериментальных данных электронные машины непрерывного действия, предназначенные для интегрирования систем обыкновенных дифференциальных уравнений и носящие название электронных интеграторов, или электронных аналоговых вычислительных машин (ЭАВМ). Метод моделирования заключается в замене исследуемой системы соответствующей ей электронной моделью, причем последняя должна подчиняться тем же математическим закономерностям, что и исследуемая система. Модель считается адекватной исследуемой системе в том случае, если с ее помощью получается решение, тождественное экспериментальным данным. При этом запрограммированные математические действия осуществляются с помощью электрических решающих схем, а участвующие в решении задачи величины изображаются в виде напряжений.

Для образования устройств, с помощью которых выполняются необходимые для производства математических преобразований действия сложения, умножения и интегрирования, электронные аналоговые машины содержат набор типовых деталей — сопротивлений и емкостей и усилитель постоянного тока [7]. В промышленных типовых моделях элементы независимы и соединяются между собой при подготовке модели для решения каждой конкретной задачи, что создает возможность вариации всех включаемых в схему процесса независимых переменных и параметров процесса. Полученное в результате решение окончательно представляется в виде диаграммы на экране электронного осциллографа, в связи с чем ЭАВМ всегда имеют в качестве основной независимой переменной столь характерное и важное при анализе неравновесных быстропротекающих процессов текущее время.

При решении задач формальной кинетики аналоговые машины имеют перед цифровыми вычислительными машинами (ЦВМ) ряд преимуществ: 1) отсутствие необходимости специальной программы для каждого конкретного случая и возможность быстрого перебора вариантов; 2) быстрота решения, поскольку скорость решения на моделирующей установке много больше, чем на ЦВМ; 3) наглядность решения и возможность контроля последнего непосредственно в ходе его выполнения; 4) дешевизна и простота в обращении.

Одним из примеров практического использования моделирующей установки может служить анализ процессов, протекающих при облучении одиночными электронными импульсами растворов лактозы. Известно, что все органические сахара, в том числе и лактоза, являются активными акцепторами радикалов ОН. Возникающий при этом органический радикал усложняет кинетическую картину процесса гибели  $e_{\text{гидр}}^-$ . Вследствие этого кривая уменьшения концентрации гидратированного электрона не подчинялась в чистом виде законам для реакций 1-го или 2-го порядков. С полной определенностью, однако, было установлено, что  $t_{1/2}$  гибели гидратированного электрона зависит от дозы за импульс,



возрастая с уменьшением последней. Время жизни  $e_{\text{гидр}}^-$  при этом всегда несколько превышало величину, характерную для чистой воды.

Проведенные исследования обнаружили, что в результате перманентного облучения системы рядом последовательных импульсов имеет место значительное уменьшение концентрации в конце импульса и времени жизни гидратированного электрона. Осциллографические кривые, показывающие изменение указан-

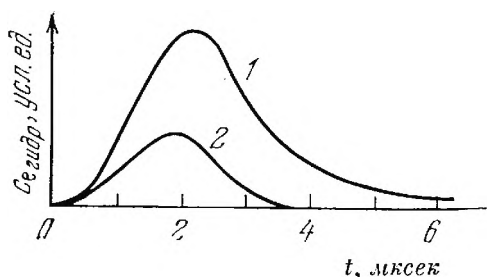


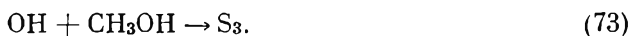
Рис. 95. Изменение кинетики гибели  $e_{\text{гидр}}^-$  в  $2 \cdot 10^{-4} M$  растворе лактозы с ростом интегральной дозы

1 — 1-й импульс;  
2 — 202-й импульс

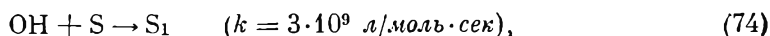
ных величин в насыщенных водородом  $2 \cdot 10^{-4} M$  растворах лактозы в зависимости от количества поданных в ячейку импульсов, представлены на рис. 95. Следует особо подчеркнуть, что концентрация и время жизни после подачи 200 импульсов становятся даже гораздо меньше, чем величины, определенные в ходе аналогичных опытов в воде, не содержащей лактозы. Это объяснимо, если продукт взаимодействия гидроксильного радикала с лактозой  $S_1$ , может взаимодействовать с гидратированным электроном по реакции



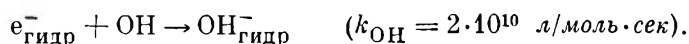
Эффект этот можно исключить, однако, добавкой  $0,1 M$  метанола — вещества, являющегося активным акцептором радикалов  $OH$  ( $k=10^{10} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ ):



Возрастание времени жизни  $e_{\text{гидр}}^-$  в присутствии метанола подтверждает эффективное подавление реакции радикала гидроксила с лактозой  $S$ :

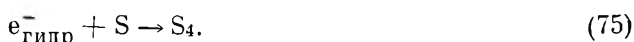


а также взаимодействия первичных продуктов радиолиза воды



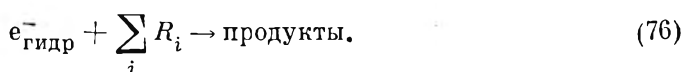
Анализ кривых спада детектируемой оптической плотности в растворах метанола показал, что кривая  $D=f(t)$  удовлетворительно описывается уравнением для реакций 2-го порядка на временном отрезке от 0 до  $3 \text{ мксек}$ , и при этом вычисленная кон-

станта составляет  $2k=3,6 \cdot 10^{10}$  л/моль·сек. При бóльших временах, однако, наблюдается отклонение от закона для реакций 2-го порядка. Подавляюще высокая концентрация  $\text{CH}_3\text{OH}$ , по-видимому, полностью исключает взаимодействие с радикалом  $\text{OH}$  и его производным  $\text{S}_1$ . Поэтому обнаруженное отклонение кривой  $D=f(t)$  от закона для реакций 2-го порядка можно объяснить взаимодействием  $\text{e}_{\text{гидр}}^-$  с лактозой — реакцией, до настоящего времени не принимавшейся во внимание в существующих механизмах радиационно-химических превращений лактозы:



Попытка объяснить обнаруженное отклонение протеканием реакции  $\text{e}_{\text{гидр}}^-$  с продуктами взаимодействия радикалов  $\text{OH}$  со спиртом, по-видимому, лишена каких-либо оснований вследствие практического отсутствия изменения концентрации и времени жизни  $\text{e}_{\text{гидр}}^-$  при подаче серии импульсов.

Опыты по зависимости  $\tau_{1/2}$  от дозы за импульс в смесях вода + +лактоза+метанол свидетельствуют в пользу протекания в этой системе некоторой эффективной реакции взаимодействия  $\text{e}_{\text{гидр}}^-$  с продуктами радиолитической воды,  $\text{H}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $2k=3,6 \cdot 10^{10}$ )



Поскольку концентрации всех этих частиц пропорциональны друг другу, т. е.  $[\text{H}]=\alpha[\text{H}_2\text{O}_2]=\beta[\text{e}_{\text{гидр}}^-]$ , то реакция эта будет протекать по закону для реакций 2-го порядка относительно  $\text{e}_{\text{гидр}}^-$ , так что скорость ее  $v=2k[\text{e}_{\text{гидр}}^-]^2$ . Очевидно, что этот процесс следует учитывать в обоих исследованных системах. Таким образом, кинетика радиационных превращений в растворах спирта представится следующей схемой кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{e}_{\text{гидр}}^-]}{dt} &= G_{\text{гидр}} - I/100N - 2k_{76}^{\text{эфф}} [\text{e}_{\text{гидр}}^-]^2 - k_{75} [\text{S}] [\text{e}_{\text{гидр}}^-], \\ \frac{d[\text{OH}]}{dt} &= G_{\text{OH}} I/100N - k_{73} [\text{OH}] [\text{CH}_3\text{OH}]. \end{aligned} \quad (\text{IX.25})$$

Поскольку непосредственно детектировалась кинетика превращений  $\text{e}_{\text{гидр}}^-$ , то для описания ее оправданно рассматривать только первое уравнение системы

$$\frac{d[\text{e}_{\text{гидр}}^-]}{dt} = G_{\text{гидр}} - I/100N - 2k_{76}^{\text{эфф}} [\text{e}_{\text{гидр}}^-]^2 - k_{75} [\text{S}] [\text{e}_{\text{гидр}}^-] \quad (\text{IX.26})$$

с начальными условиями  $[\text{e}_{\text{гидр}}^-]=0$  при  $t=0$  и  $[\text{e}_{\text{гидр}}^-]=[\text{e}_{\text{гидр}}^-]_t$  при  $t=\tau_{\text{имп}}$ . Поскольку, однако, наиболее надежным является участок гибели после конца импульса, уравнение окончательно трансформируется в следующее

$$\frac{d[\text{e}_{\text{гидр}}^-]}{dt} = -2k_{76}^{\text{эфф}} [\text{e}_{\text{гидр}}^-]^2 - k_{75} [\text{S}] [\text{e}_{\text{гидр}}^-] \quad (\text{IX.27})$$

с начальным условием  $[e_{\text{гидр}}^-] = [e_{\text{гидр}}^-]_{\tau}$  при  $t=0$ . Выражение (IX.27) является ординарным линейным уравнением и решается в аналитическом виде так, что определение  $k_{75}$ , вообще говоря, может быть проведено без применения ЭАВМ. Так как нашей конечной целью, однако, является подбор коэффициентов в более сложном случае — для растворов без добавок спирта, — будем с самого начала проводить все дальнейшие необходимые вычисления единообразным стандартным способом — путем расчета на серийной машине МН-7.

Расчет начинаем с подстановки в уравнение (IX.27) известных численных значений константы скорости реакции (76)  $2k_{76} = 3,6 \cdot 10^{10}$  л/моль·сек и концентрации лактозы  $[S] = 2 \cdot 10^{-4}$  М. В результате этого имеем

$$d[e_{\text{гидр}}^-]/dt = -3,6 \cdot 10^{10} [e_{\text{гидр}}^-]^2 - 2 \cdot 10^{-4} k_{75} [e_{\text{гидр}}^-]. \quad (\text{IX.28})$$

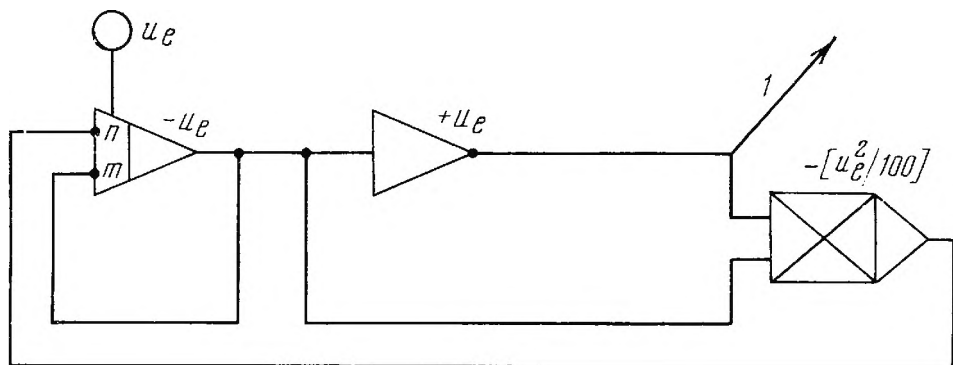
Для непосредственного набора уравнения (IX.28) на ЭАВМ необходимо перевести его вначале в машинные единицы. Соответствующая операция, носящая название «масштабирование», является не чем иным, как обычной заменой переменных, позволяющей далее проводить анализ исследуемого процесса удобным способом.

Выше уже говорилось, что при решении задач на электронных моделирующих установках основной независимой переменной во всех случаях является текущее время процесса. Целесообразно поэтому начинать масштабирование именно с временной характеристики. Максимальное значение ее во всех трех случаях составляет 15 мксек. Поэтому если принять (выбрать) реальное время решения на машине 15 сек, то временной масштаб составит  $M_t = 1,5 \cdot 10^{-5}/1,5 \cdot 10^1 = 1 \cdot 10^{-6}$  сек/сек. Максимальное значение зависимой переменной, которой является наблюдаемая концентрация гидратированных электронов, составляет  $[e_{\text{гидр}}^-]_{\tau} = 1,1 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Примем, что эта величина, выраженная в машинных единицах, соответствует  $U_e^0 = 100$  е, так что  $M_e = 1,1 \cdot 10^{-5}/100 = 1,1 \cdot 10^{-7}$  моль·л<sup>-1</sup>/е. Подставляя эти величины в (IX.28), будем иметь

$$\frac{M_e}{M_t} \frac{dU_e}{d\tau} = -3,6 \cdot 10^{10} M_e^2 \left( \frac{U_e^2}{100} \right) \cdot 100 - 2,0 \cdot 10^{-4} k_{75} M_e. \quad (\text{IX.29})$$

В записанном выражении сомножитель  $(U_e^2/100) \cdot 100$  учитывает то обстоятельство, что в процессе возведения величины  $U_e$  в квадрат блок умножения автоматически уменьшает произведение в 100 раз. Преобразуя (IX.29) к конечному виду, получаем в результате следующее машинное уравнение

$$dU_e/d\tau = -4,36 \cdot 10^{-2} (U_e^2/100) - 2,0 \cdot 10^{-10} k_{75} U_e, \quad (\text{IX.30})$$



**Рис. 96.** Электронная схема моделирования на машине МН-7 кинетики гибели  $e^-$  гидр в растворах лактозы с добавкой метанола

Величины коэффициентов передачи:  $n=4,36 \cdot 10^{-2}$ ;  $m=2,0 \cdot 10^{-10} \text{ к.з.}$  (1 — к осциллографу)

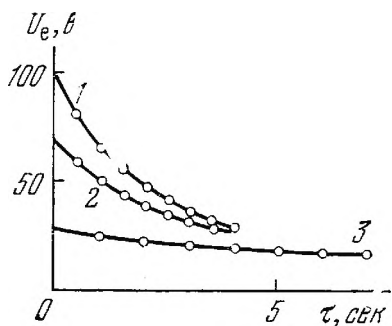
начальным условием для которого является  $U_e = U_e^0$  при  $\tau=0$ . Как видно, оно включает два члена, первый из которых содержит переменную в первой степени, а второй — в квадрате. Процесс моделирования его на машине осуществляется следующим образом.

Интегрирующий усилитель есть усилитель с включенной параллельно емкостью и сопротивлением, ведущим к входному

**Рис. 97.** Сравнение аналоговой модели с экспериментом

Точки на сплошной экспериментальной кривой представляют собой метки времени аналоговой модели; доза в импульсе  $D \cdot 10^{-26}$ , эв/л·сек:

1—1,5; 2—0,85; 3—0,32



току. С помощью потенциометра мы получим  $kx$  из  $x$ . Условие, при котором  $-dx/dt=kx$ , получается путем коммутирования элементов схемы, представленной на рис. 96.

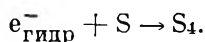
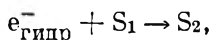
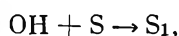
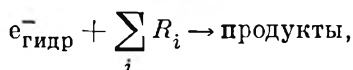
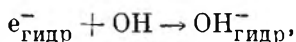
Уравнение (IX.30), однако, содержит в правой части еще одно слагаемое — квадрат переменной величины, взятый с отрицательным знаком. Операция перемножения переменных осуществляется на специальном блоке перемножения БП-4. Однако предварительно необходимо провести операцию инвертирования — смены знаков, поскольку в уравнение (IX.30) этот член входит с отрицательным знаком (см. рис. 96). После этого члены, содержащие переменную с положительным и отрицательным знаками, подаются на блок перемножения.

Значение  $-(U_e^2/100)$ , полученное на выходе из блока, суммируется далее с членом, содержащим переменную в первой степени, непосредственно на входе интегрирующего блока (см. рис. 96), так что окончательная схема, моделирующая указанное машинное уравнение, будет сочетать все описанные операции.

Коэффициент передачи по  $n$  каналу постоянен и равен  $4,36 \cdot 10^{-2}$ , а коэффициент передачи по  $m$  каналу содержит неизвестную константу  $k_{75}$  и подбирается по наилучшему соответствию аналоговых кривых на экране осциллографа экспериментальным данным (рис. 97). Наилучшее соответствие с экспериментом было получено при значении  $x = 2 \cdot 10^{-10} \cdot k_{75} = 6,4 \cdot 10^{-2}$ , откуда рассчитываем окончательно значение  $k_{75} = 3,2 \cdot 10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ .

### МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРЕВРАЩЕНИЙ В РАСТВОРАХ ЛАКТОЗЫ

Присутствие в растворе лактозы добавок метилового спирта дает возможность избежать необходимости учета ряда реакций и существенно упрощает нахождение решения. Однако в наиболее общем случае превращений растворов лактозы в отсутствие добавок необходимо учитывать весь набор химических реакций:



Это приводит в конечном итоге к следующей системе уравнений для кинетики превращений во время действия импульса:

$$d[e_{\text{гидр}}^-]/dt = G_e(I/100N) - 2k_{76}[e_{\text{гидр}}^-]^2 - k_{75}[e_{\text{гидр}}^-][\text{S}] - k_{\text{OH}}[e_{\text{гидр}}^-][\text{OH}] - k_{72}[e_{\text{гидр}}^-][\text{S}_1],$$

$$d[\text{OH}]/dt = G_{\text{OH}}(I/100N) - k_{\text{OH}}[e_{\text{гидр}}^-][\text{OH}] - k_{74}[\text{OH}][\text{S}], \quad (\text{IX.31})$$

$$d[\text{S}_1]/dt = k_{74}[\text{OH}][\text{S}] - k_{72}[e_{\text{гидр}}^-][\text{S}_1].$$

Единственной неизвестной величиной в этих уравнениях является константа скорости  $k_{72}$ . При решении этой системы особое внимание следует обратить на правильный выбор начальных условий. Дело в том, что в результате действия импульсов излучения в растворе накапливается стабильный продукт  $\text{S}_1$ , способный реагировать с  $e_{\text{гидр}}^-$ . Следствием этого явится изменение одной из начальных характеристик — концентрации продукта  $\text{S}_1$  — в зависимости от количества импульсов излучения, поданных

в систему, т. е. если для 1-го импульса справедливо  $[e_{\text{гидр}}^-] = [\text{OH}] = [\text{S}_1] = 0$  при  $t=0$ , то для  $n+1$  импульса начальные условия будут  $[e_{\text{гидр}}^-] = [\text{OH}] = 0$ ,  $[\text{S}_1] = [\text{S}_1]^n$  при  $t=0$ . Здесь  $[\text{S}_1]^n$  — концентрация продукта  $\text{S}_1$ , образованного в результате превращений, инициированных предыдущими  $n$  импульсами.

Записанная выше система (IX.31) с учетом известных констант, в том числе и рассчитанной в предыдущем разделе  $k_{75} = 3,2 \cdot 10^8$  л/моль·сек, а также концентрации лактозы, равной  $2 \cdot 10^{-4}$  М, запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} d[e_{\text{гидр}}^-]/dt &= 5 \cdot 10^{-26} I - 3,6 \cdot 10^{10} [e_{\text{гидр}}^-]^2 - 6,4 \cdot 10^3 [e_{\text{гидр}}^-] - \\ &\quad - 2 \cdot 10^{10} [e_{\text{гидр}}^-] [\text{OH}] - k_{72} [e_{\text{гидр}}^-] [\text{S}_1], \\ d[\text{OH}]/dt &= 5 \cdot 10^{-26} I - 2 \cdot 10^{10} [e_{\text{гидр}}^-] [\text{OH}] - 6 \cdot 10^5 [\text{OH}], \\ d[\text{S}_1]/dt &= 6 \cdot 10^5 [\text{OH}] - k_{72} [e_{\text{гидр}}^-] [\text{S}_1]. \end{aligned} \quad (\text{IX.32})$$

Теперь для получения окончательного вида машинных уравнений необходимо осуществить операцию масштабирования, в результате которой система примет вид:

$$\begin{aligned} \frac{M_e}{M_I} \frac{dU_e}{d\tau} &= G_e M_I U_I - k_{\text{OH}} M_e M_{\text{OH}} \cdot 100 (U_e U_{\text{OH}}/100) - \\ &\quad - 2k_{76} M_e^2 \cdot 100 (U_e^2/100) - k_{75} [\text{S}] M_e U_e - k_{72} M_e M_{\text{S}_1} \cdot 100 (U_e U_{\text{S}_1}/100), \\ \frac{M_{\text{OH}}}{M_I} \frac{dU_{\text{OH}}}{d\tau} &= G_{\text{OH}} M_I U_I - k_{\text{OH}} M_e M_{\text{OH}} \cdot 100 (U_e U_{\text{OH}}/100) - \\ &\quad - k_{74} [\text{S}] M_{\text{OH}} U_{\text{OH}}, \\ \frac{M_{\text{S}_1}}{M_I} \frac{dU_{\text{S}_1}}{d\tau} &= k_{74} [\text{S}] M_{\text{OH}} U_{\text{OH}} - k_{72} M_e M_{\text{S}_1} \cdot 100 (U_e U_{\text{S}_1}/100). \end{aligned} \quad (\text{IX.33})$$

Масштаб времени целесообразно сохранить неизменным. В ходе оценки масштабов остальных непостоянных величин, как и в предыдущем решении, очень важно знать максимальные значения варьируемых переменных.

Точное значение мощности дозы использовавшегося ускорителя дает возможность вычислить максимальные возможные концентрации  $e_{\text{гидр}}^-$  и радикала  $\text{OH}$ , возникающие во время импульса:

$$[e_{\text{гидр}}^-]_{\text{max}} = [\text{OH}]_{\text{max}} = G_{e_{\text{гидр}}} I_{\text{max}} \tau_{\text{имп}} = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

так как  $G_{e_{\text{гидр}}} = G_{\text{OH}}$ ,  $I_{\text{max}} = 1,5 \cdot 10^{26}$  эв/л·сек и  $\tau = 2,2 \cdot 10^{-6}$  сек.

Примем, что эта величина, выраженная в машинных единицах, соответствует 100 в. Тогда  $M_{\text{S}_1} = M_e = M_{\text{OH}} = [e_{\text{гидр}}^-]_{\text{max}}/100 = 1,65 \cdot 10^{-7}$  моль/л·в. Масштаб мощности дозы найдем аналогичным способом:  $M_I = I_{\text{max}}/100 = 1,5 \cdot 10^{24}$  эв/л·сек·в и после подстановки



всех величин в (IX.33) получим следующие машинные уравнения:

$$dU_e/d\tau = 0,1U_I - 0,13(U_e^2/100) - 0,014U_e - 0,073(U_eU_{OH}/100) - \\ - k_{72} 3,63 \cdot 10^{-12}(U_eU_{S_1}/100),$$

$$dU_{OH}/d\tau = 0,1U_I - 0,073(U_eU_{OH}/100) - 0,13U_{OH}, \quad (IX.34)$$

$$dU_{S_1}/d\tau = 0,13U_{OH} - 3,63 \cdot 10^{-12}k_{72}(U_eU_{S_1}/100).$$

Целесообразно вначале провести решение уравнения накопления  $e_{гидр}^-$  для наиболее простого случая исследуемой системы — кривой, наблюдаемой в процессе радиационно-химических превращений, инициированных первым импульсом. В этом случае оказывается возможно, подбирая соответствующее значение включающего  $k_{72}$  коэффициента передачи  $m$ , получить на аналоговой кривой значение  $[e_{гидр}^-]$ , совпадающее с его экспериментально наблюдаемой концентрацией в конце импульса соответствующей мощности дозы.

В ходе выполнения такой операции наилучшее совпадение аналоговой расчетной кривой с экспериментальной было получено при  $x=0,11$ , что соответствует значению  $k_{72}=3 \cdot 10^{10}$  л/моль·сек.

Возможность контроля полученного решения представляет анализ кривой гибели  $e_{гидр}^-$ . Ее можно описать, приравнявая нулю первый член первого уравнения записанной системы, т. е. полагая  $U_I=0$  после окончания импульса. Проведение контрольного испытания требует предварительного определения концентраций радикалов OH и вещества  $S_1$  в конце импульса ( $[OH]_{t=\tau}$  и  $[S_1]_{t=\tau}$ ), ибо эти значения вкупе с  $[e_{гидр}^-]_{t=\tau}$  будут являться начальными условиями при решении. Результаты расчета, проведенного для импульсов различной интенсивности, сгруппированы в табл. 19 вместе с величинами концентраций вещества  $S_1$ , образующегося в результате действия импульса при условии  $t \rightarrow \infty$ . Это имеет значение потому, что вещество  $S_1$  является стабильным продуктом, который может постепенно накапливаться в системе. В таком случае, очевидно, концентрация его, появляющаяся в результате

Таблица 19

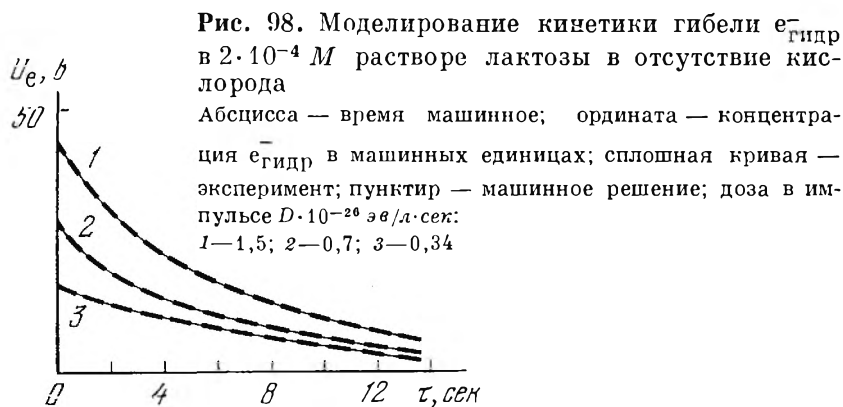
Начальные условия для моделирования кинетики превращений  
в растворах лактозы

Доза, эв/г.мн ( $n \cdot 10^{17}$ )	$[e]_0 = [OH]_0$	$[S_1]_0 \cdot 10^5$	$[e]_{\tau}^i \cdot 10^5$	$[OH]_{\tau}^i \cdot 10^5$	$[S_1]_{\tau}^i \cdot 10^5$	$[S_1]_{\infty}^i \cdot 10^5$
3,3	0	0	7	9,6	0,66	1,1
1,54	0	1,15	4,6	4,5	1,24	1,34
0,75	0	1,34	2,5	2,1	1,37	1,39

П р и м е ч а н и е. Концентрации продуктов даны в моль/л.

действия  $n$ -го импульса,  $[S_1]_\infty^n$ , будет входить в число начальных условий для  $n+1$ -го импульса. Из приведенных в табл. 19 значений следует, что количество продукта  $S_1$ , появляющееся в конце даже первого по счету импульса, весьма значительно и его необходимо учитывать в дальнейших расчетах радиационно-химических превращений, инициируемых вторым и третьим импульсами.

Рис. 98 демонстрирует результаты графического сравнения экспериментальных кривых гибели  $e_{\text{гидр}}^-$  с аналоговыми кривыми. Как следует из рисунка, использование вычисленного значения  $k_{72} = 3 \cdot 10^{10} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ , а также рассчитанных величин концентраций радикалов ОН и вещества  $S_1$  в конце импульса приводит к точному совпадению аналогового решения с экспериментом, что подтверждает правильность проведенного расчета величины  $k_{72}$ .



Следует особо отметить хорошее совпадение аналогового решения, полученного с учетом накопления продукта  $S_1$ , с экспериментальными кривыми второго и третьего по счету импульсов меньшей интенсивности, которое представлено кривыми 2 и 3 рис. 98. В то же время неучет накопления  $S_1$  в результате действия импульса выражается в полном несовпадении аналоговой и экспериментальной кривых.

При решении записанной системы наилучшее совпадение аналоговой расчетной кривой с экспериментальной было получено при  $x = 0,11$ , что соответствует значению  $k_{72} = 3 \cdot 10^{10} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ .

Варьирование концентрации лактозы в растворе, как уже было отмечено, заметно меняет ход кинетических кривых превращений  $e_{\text{гидр}}^-$ . Поэтому в качестве окончательного доказательства правильности предположенного механизма радиолитического превращения было принято сравнение аналогового машинного решения с экспериментальными кривыми, полученными в растворах различной концентрации лактозы. Проверка показала вполне удовлетворительное согласие полученных независимыми способами кине-

тических кривых, что демонстрируется результатами расчета характеристического времени  $\tau_{1/2}$  полупревращения  $e_{\text{гидр}}^-$ , сделанного на основании аналоговых и экспериментальных кинетических кривых, приведенного в табл. 20.

Т а б л и ц а 20  
Время полупревращения, определенное  
на основании машинных расчетов  
и экспериментальных результатов  
( $I=1,5 \cdot 10^{25}$  эв/л·сек)

$[S] \cdot 10^4$ моль/л	$[e_{\text{гидр}}^-] \cdot 10^6$ , моль/л	$\tau_{1/2}$ , мксек	
		эксперимент	расчет
2	7	1,5	1,5
1	9,5	2,8	2,7
0,3	9,6	4,0	3,8

Очевидное из табл. 20 хорошее совпадение расчетных величин с экспериментально определенными является дополнительным подтверждением правильности сделанного выше определения величин констант  $k_{72}$  и  $k_{75}$ , а также справедливости положенного в основу проводившихся расчетов механизма.

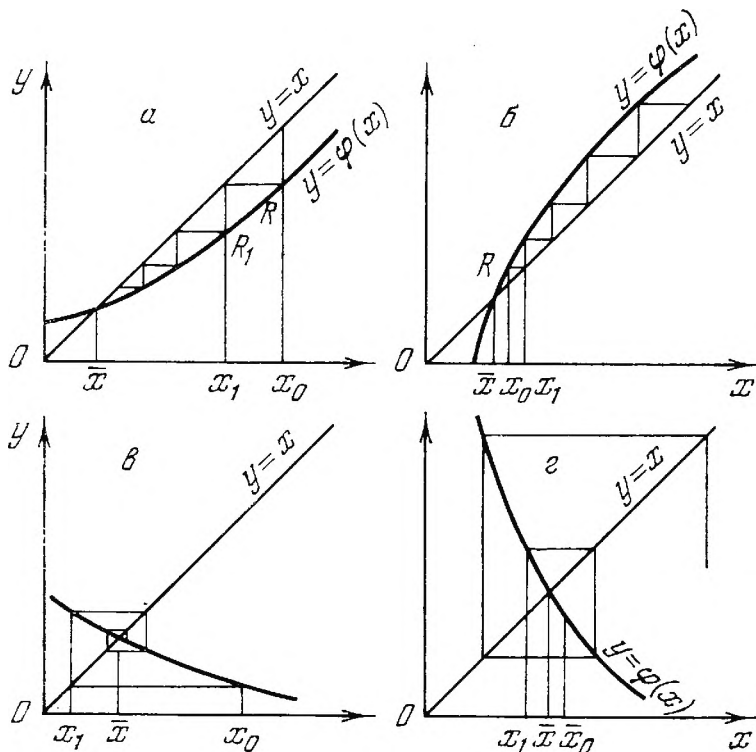
### ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА И ПРИМЕНЕНИЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ МАШИН

Кинетические исследования процессов наравне с другими химическими и физико-химическими методами используются с целью установления наиболее вероятного механизма протекания процесса и построения на этой основе адекватной математической модели реакционной системы. К настоящему времени уже имеется значительный опыт получения математических форм кинетических зависимостей для самых различных типов реакций.

Положение особенно улучшилось после начала использования для этих целей ЭВМ, дающих возможность использовать для нахождения оценок констант математических моделей разновидности метода последовательных приближений (итераций). Для применения этого метода исходное уравнение записывается в такой форме, что искомая величина входит как в левую, так и в правую части:

$$x = \Phi(x). \quad (\text{IX.35})$$

Допустим, что известен интервал изоляции корня этого уравнения и  $x_0$  — любая точка этого интервала, взятая в качестве нулевого



**Рис. 99.** Геометрическое изображение различных разновидностей итерационного процесса

приближения [8]. Следующие приближения получаются по схеме

$$x_1 = \varphi(x_0), x_2 = \varphi(x_1), \dots, x_{n+1} = \varphi(x_n). \quad (\text{IX.36})$$

Итерационный процесс сходится, т. е. последовательность  $x_1, x_2, \dots, x_{n+1}$  имеет предел  $\lim x_n = \bar{x}$ , где  $\bar{x}$  — действительный корень уравнения (IX.35) в том случае, если внутри выбранного интервала производная  $\varphi'(x)$  удовлетворяет неравенству  $\varphi'(x) \leq R < 1$ .

Весьма наглядной является геометрическая интерпретация итерационного процесса. Построим графики функций  $y = \varphi(x)$  и  $y = x$  (рис. 99, а). Корнем уравнения является абсцисса точки пересечения кривой  $y = \varphi(x)$  с биссектрисой координатного угла. Если  $x_0$  — абсцисса нулевого приближения, то  $x_1 = \varphi(x_0)$  точки  $R_1$ . Аналогично находят следующие приближения. Здесь можно также установить роль условия  $|\varphi'(x)| < 1$ .

Так, рис. 99, а изображает случай, когда  $0 < \varphi'(x) < 1$ , так что кривая пересекает биссектрису слева направо и справа лежит над биссектрисой. Итерационный процесс в этом случае сходится, причем приближения монотонно убывают, если  $x_0 > \bar{x}$ , или монотонно возрастают при  $x_0 < \bar{x}$ . На рис. 99, в изображен случай, когда производная  $\varphi'(x)$  отрицательна, однако  $|\varphi'(x)| < 1$ . Как видно, итерационный процесс и в этом случае сходится, но при-

ближения колеблются около истинного значения корня. При  $|\varphi'(x)| > 1$  (рис. 99, б и г) процесс расходится.

Способ итераций, рассмотренный для одного уравнения, может быть применен для решения систем более общего типа как линейных, так и нелинейных уравнений. Корнями системы, как и в разобранным случае, явятся пределы последовательностей соответствующих переменных, причем и здесь существуют условия, при которых итерационный процесс является сходящимся. Существенно, однако, что скорость сходимости в разных случаях оказывается различной, в связи с чем итерационные методы раньше, до развития электронной вычислительной техники, не находили себе практического применения вследствие слишком большого объема вычислительной работы. Математически задача сводится к планированию и анализу теоретических предпосылок и экспериментальных исследований в типично нелинейных ситуациях, т. е. когда оцениваемые параметры входят в изучаемые уравнения нелинейно.

Сказанное удобно иллюстрировать сравнением теоретических и экспериментальных исследований поведения азотной плазмы, образующейся в результате действия на газообразный  $N_2$  энергетического импульса СВЧ-генератора [9, 10].

Обычно перед началом эксперимента каждый экспериментатор выбирает определенную область, в которой он намерен изучить процесс. Это означает, что выбираются некоторые варьируемые, «управляемые», параметры изучаемой системы: температура, давление, состав и концентрация компонентов изучаемой смеси и т. п., и пределы их изменений, записываемые в форме определенных равенств или неравенств. Применение системы планирования эксперимента в разбираемом случае имеет свою специфику. Дело в том, что способ импульсного введения энергии в систему обуславливает неравновесную кинетику превращения индуцируемых им короткоживущих частиц. Основной интерес экспериментатора поэтому привлекают закономерности изменения концентрации короткоживущих частиц и зависимость общего состояния системы от величин управляемых параметров.

В целях максимального упрощения система была выбрана химически стабильная, т. е. такая, в которой не инициировались сложные химические процессы; тем не менее даже в этом простом случае необходимо учитывать 10 различных реакций. Поэтому вначале необходимо было установить, какие факторы целесообразно выбрать в качестве управляемых параметров и в каких пределах их необходимо варьировать, чтобы всесторонне изучить происходящие в результате действия импульса процессы.

Предварительные оценки показали, что, несмотря на важную роль в плазменном разряде реакций электронов, их начальная концентрация (в пределах до  $10^8 \text{ см}^{-3}$ ) не влияет на распределение заряженных частиц в системе. Промежутки между импульсами всегда превышали время, требуемое для того, чтобы концентрация

электронов упала ниже указанного предела, так что работать было можно как с одиночными импульсами, так и в периодическом непрерывном режиме.

В то же время даже небольшие изменения температуры газа, а следовательно, и приведенного давления заметно сказываются на пространственно-временном распределении плазмы. Поэтому в проводившихся экспериментах давление газа, поступающего в разряд, варьировалось от 30 до 90 мм рт. ст.

В качестве второго управляемого параметра была выбрана не зависящая от параметров плазмы и начальной концентрации электронов напряженность поля в падающей волне, величиной которой определяется начальная напряженность поля в плазме, а также другие ее характеристики.

В условиях СВЧ-разряда определяющую роль в химических реакциях, индуцируемых действием импульса, играют элементарные акты, происходящие с участием электронов, концентрация и энергия которых определяются напряженностью электрического поля. С другой стороны, эта последняя зависит от электродинамических параметров плазмы СВЧ-разряда — ее диэлектрической проницаемости, проводимости и т. д., которые, в свою очередь, определяются концентрацией и энергией образующихся электронов. Это обуславливает совместное рассмотрение системы, включающей, во-первых, соответствующие уравнения химической кинетики

$$dN_i/dt = \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} N_j + \sum_{j=1}^n \sum_{\kappa=1}^n \beta_{ij\kappa} N_j N_{\kappa}, \quad (\text{IX.37})$$

где  $N_j$  — концентрация любых из участвующих в реакциях частиц: электронов, ионов разных сортов и возбужденных частиц различных типов. Коэффициенты  $\alpha_{ij}$  и  $\beta_{ij\kappa}$  являются константами скоростей различных процессов и могут, вообще говоря, зависеть от напряженности электрического поля. Это обусловлено тем, что целый ряд реакций, инициируемых действием СВЧ-импульса, протекает с участием свободных электронов со средними энергиями 2—5 эв, и константы скорости реакций определяются функцией распределения электронов по энергиям, т. е., другими словами, имеют неаррениусовский вид<sup>6</sup>. Во-вторых, рассматриваемая система должна включать уравнения электродинамики Максвелла, дающие в условиях проведения эксперимента стационарное волновое уравнение

$$\Delta E(r) - \text{grad div } E(r) + (\omega^2/c^2) \epsilon' E(r) = 0, \quad (\text{IX.38})$$

где

$$\epsilon' = \epsilon - i(4\pi/\omega) \sigma \quad (\text{IX.39})$$

<sup>6</sup> Не зависят от температуры тяжелых частиц.



есть комплексная диэлектрическая проницаемость изотропной плазмы;  $\omega$  — круговая частота электромагнитного поля. Величины  $\epsilon$  и  $\sigma$  — соответственно диэлектрическая проницаемость и проводимость плазмы, которые в основном определяются концентрацией электронов:

$$\epsilon = 1 - [4\pi e^2 N_e / m (\omega^2 + \nu_{эфф}^2)], \quad (IX.40)$$

$$\sigma = e^2 N_e \nu_{эфф} / m (\omega^2 - \nu_{эфф}^2).$$

Здесь  $e$  и  $m$  — заряд и масса электрона;  $N_e$  — концентрация электронов;  $\nu_{эфф}$  — эффективная частота соударений электронов с тяжелыми частицами.

Как видно, уравнения (IX.39) и (IX.40), а следовательно, и (IX.38), определяющее напряженность магнитного поля  $E$ , в качестве независимой переменной включают изменяющуюся во времени концентрацию электронов  $N_e$ . Между тем последняя, в свою очередь, определяется в результате решения системы уравнений (IX.37), константы скорости которых, как уже говорилось, зависят от напряженности электрического поля, являющейся решением волнового уравнения (IX.38). Сказанное означает, что система дифференциальных уравнений (IX.37) и (IX.38) является существенно нелинейной и различные методы аналитического решения в данном случае применить оказывается невозможно. Представляется целесообразным поэтому следующий приближенный метод решения поставленной задачи.

Решение задачи начинается с грубой оценки состояния системы в момент времени  $t_0$  — начала СВЧ-импульса. Учитывая время релаксации системы<sup>7</sup> и скважность установки, для концентрации электронов (и равной ей концентрации тяжелых ионов) в начальный момент времени оправданно принять величину  $\leq 10^{-4} \text{ см}^{-3}$ . Проводимость такой среды мала настолько, что электрическое поле практически не будет ею поглощаться и решение стационарного волнового уравнения (IX.38) не будет зависеть от расстояния до оси цилиндра, т. е.  $E(r) = E_0$ .

В дальнейших расчетах тем не менее следует учитывать, что плазменная среда обладает цилиндрической симметрией и волновое уравнение поэтому имеет вид

$$-\frac{d^2 E(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \left\{ \frac{dE(r)}{dr} \right\} + \left( \frac{\omega^2}{c^2} \right) \epsilon'(r) E(r) = 0. \quad (IX.41)$$

В связи с этим часть заполненного азотом пространства целесообразно разбить на участки, которые с заданной степенью точности можно считать однородными. Для каждого из них вычисляются константы  $\alpha_{ij}$  и  $\beta_{ijk}$ , входящие в уравнение (IX.37).

<sup>7</sup> Устанавливаемое посредством прямых экспериментальных определений.

Следующим действием является численное интегрирование системы (IX.37) для каждого из указанных участков пространства на одном временном шаге от момента разбиения  $t_0$ . Этот шаг устанавливается таким образом, чтобы изменения электрического поля на каждом участке пространственного разбиения были малы настолько, что обеспечивали бы заданную точность вычислений. В результате интегрирования получается «мгновенное» пространственное распределение всех концентраций в момент времени  $t_1 = t_0 + \Delta t$ .

Для иллюстрации основных закономерностей поведения концентраций электронов, ионов и атомов азота, образовавшихся по ионному механизму, на рис. 100 приведены результаты расчета этих величин на границе плазменного стержня при мощности дозы 0,5 *Мвт* и давлении газа 30 *мм* рт. ст. В начале импульса, до времен порядка  $10^{-8}$ — $10^{-7}$  *сек*, основным положительным ионом, обеспечивающим квазинейтральность плазмы, является  $N_2^+$ , который далее уступает эту роль иону  $N_4^+$ . Это хорошо согласуется с результатами экспериментальных измерений, где показано, что в области давлений 0,1—7,0 *мм* рт. ст. и при значениях  $E/p_0$  до 60 *в/см·мм* рт. ст. основными ионами азотной плазмы являются  $N_4^+$  и  $N_3^+$ . Концентрация  $N^+$  при этом на шесть — девять порядков меньше концентрации каждого из остальных ионов азота.

Знание распределения всех концентраций позволяет с помощью формул (IX.39) и (IX.40) оценить мгновенное пространственное распределение в момент времени  $t_1$  комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и решить стационарное волновое уравнение (IX.41) для каждого из выделенных участков, начиная с участка, прилегающего к верхней границе плазмы. Для каждого выделенного слоя решение уравнения (IX.41) находят в следующем виде:

$$E_j(r) = d_j I_0(\kappa_j, r), \quad (\text{IX.42})$$

где  $d_j$  — константа, определяемая из граничного условия для  $j$ -го цилиндрического слоя;  $I_0$  — функция Бесселя нулевого порядка;  $\kappa_j$  — комплексное волновое число для  $j$ -го участка разбиения:

$$\kappa_j^2 = (\omega/c) [\epsilon_j]^{1/2}. \quad (\text{IX.43})$$

При решении уравнения (IX.41) для первого слоя в момент времени  $t_1$  необходимо знать граничное условие для электрического и магнитного поля в тот же момент времени. Поскольку оно неизвестно, приходится брать в качестве его нулевого приближения граничное условие для  $t=t_0$  и определять истинное значение амплитуды напряженности электрического поля  $\bar{E}$  на внешней границе плазмы при  $t=t_1$  методом последовательных итераций. Первое приближение  $\bar{E}(1)$  определяется как разность определенной в нулевом приближении амплитуды падающей  $E_0$

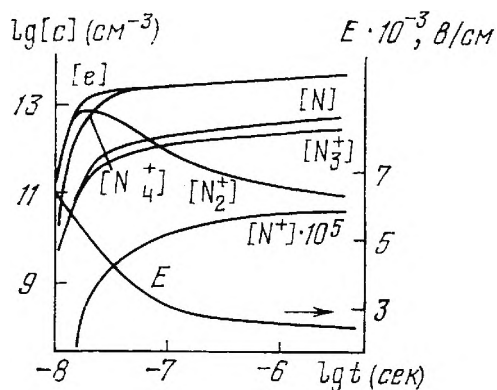


Рис. 100. Временные зависимости концентраций электронов ( $e^-$ ), ионов азота ( $N^+$ ,  $N_2^+$ ,  $N_3^+$ ,  $N_4^+$ ) и напряженности электрического поля  $E$  на границе плазмы для импульса СВЧ-разряда

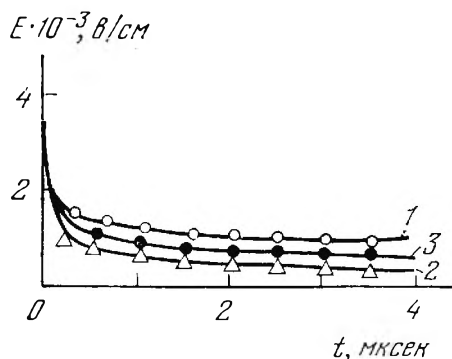


Рис. 101. Зависимость напряженности  $E$  от времени на оси (индекс 0) и на границе (индекс  $R$ ) плазменного цилиндра при давлении 30 мм рт. ст. и напряженностях падающей волны  $E^A = 9,6 \cdot 10^{-5}$  и  $E^B = 6,1 \cdot 10^{-5}$  в/см

Экспериментальные кривые обозначают: 1 —  $E_R^{A,B}$ ; 2 —  $E_0^A$ ; 3 —  $E_0^B$

и соответствующей<sup>8</sup> отраженной электромагнитных волн

$$\bar{E}(1) = E_0 - \bar{E}_{\text{отр}}(1). \quad (\text{IX.44})$$

В случае если значение  $\bar{E}(1)$  отличается от нулевого приближения больше, чем на заданную величину (определяемую задаваемой точностью), то процесс решения уравнения (IX.41) повторяется с использованием  $E(1)$  и определяется второе приближение  $E(2)$  и т. д. Этот процесс продолжается до тех пор, пока  $E(i)$ , найденное в  $i$ -м приближении, не будет отличаться от  $E(i-1)$ , полученного в  $i-1$ -м приближении меньше, чем на величину  $\delta$ . Это значение  $\bar{E}(i)$  и следует использовать в качестве граничного условия в момент времени  $t_1$ . Для каждого из последующих моментов времени  $t_2$ ,  $t_3$  и т. д. проводятся аналогичные вычисления.

Рис. 101 демонстрирует удовлетворительное совпадение результатов проведенных указанным образом расчетов с данными экспериментальных измерений напряженности поля  $E$  на оси и на границе плазменного цилиндра при различных значениях напряженности падающей волны  $E_{\text{пад}}$ . Последующие расчеты показали, что общее решение (IX.42) описывает ход процесса при

<sup>8</sup> Электрическое поле отраженной волны на внешней границе плазмы определяется с использованием данных о пространственном распределении электрического поля, рассчитанном в нулевом приближении с помощью формулы (IX.42).

варьировании второго из управляемых параметров — величины приведенного давления  $p_0$ , и позволили исследовать его влияние на пространственно-временное распределение параметров плазмы. Не вдаваясь далее в подробности работ [9, 10], следует отметить, что их результаты убедительно демонстрируют плодотворность изложенного подхода к исследованиям генерируемых энергетическим импульсом неравновесных процессов.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Харт, М. Анбар. Гидратированный электрон. Перев. с англ. под ред. А. К. Пикаева. М., Атомиздат, 1973.
2. G. V. Buxton, M. S. Subhani. J. Chem. Soc., Faraday Trans., part 1, 1972, 947.
3. W. Boguth, R. Kerpas. Ber. Bunsen Ges., 71, 1046 (1971).
4. T. E. Pernikova, S. A. Kabakchi, V. N. Shutin, P. I. Dolin. Radiat. Effects, 5, 133 (1970).
5. В. Н. Шубин, С. А. Кабакчи, Л. П. Беручашвили, П. И. Долин. Международн. ж. радиац. физ. и хим., 2, 1 (1970).
6. Я. Б. Зельдович, А. Д. Мышкис. Элементы прикладной математики. М., «Наука», 1972.
7. В. А. Луценко, Л. Н. Фенякин. Аналоговые вычислительные машины в химии и химической технологии. М., «Химия», 1969.
8. Р. С. Гутер, Б. В. Овчинский, П. Т. Резниковский. Программирование и вычислительная математика. М., «Наука», 1965.
9. Ф. Б. Вурзель, Г. В. Лысов, Л. С. Полак, Ю. Л. Хаит, Э. Н. Червочкин. Химия высоких энергий, 5, 105 (1971).
10. Л. М. Блинов, Ф. Б. Вурзель, Г. В. Лысов, Л. С. Полак, Ю. Л. Хаит, Э. Н. Червочкин. Химия высоких энергий, 5, 112 (1971).

# Оглавление

Предисловие.

Введение.

## **Глава I. Методы исследования быстрых реакций.**

Метод облученной струи.

Смещение радиационного равновесия.

Импульсный радиолиз.

## **Глава II. Скоростное детектирование в импульсном радиолизе.**

Спектрофотометрические исследования.

Метод индуцированной электропроводности.

Оценка ошибок при скоростном детектировании.

## **Глава III. Приемы кинетических исследований.**

Использование низких концентраций.

Использование низких температур.

Конкурентный метод.

## **Глава VI. Кинетические процессы с участием локализованных электронов.**

Свободные электроны в диэлектриках.

Электроны в щелочных растворах.

Прямое детектирование захвата гидратированного электрона в ловушках.

Ловушки второго рода.

Кинетические исследования в концентрированных щелочах.

Ловушки в твердых матрицах.

## **Глава V. Кинетика химических превращений.**

Характер реакций с акцепторами.

Влияние концентрации реагирующих веществ.

Ловушки в растворах акцепторов.

Исследования концентрационного эффекта.

Энергетические характеристики процесса взаимодействия гидратированного электрона с акцепторами.

## **Глава VI. Физико-химические процессы в инертных матрицах.**

Электронные переходы в квантовых системах.

Выход локализованных электронов в импульсном радиолизе кристаллического льда.

Образование поляронов из возбужденных состояний.

Кинетика гибели поляронов в чистой матрице.

## **Глава VII. Определение кинематических параметров заряженных частиц.**

Вывод уравнений для определения параметров короткоживущих заряженных частиц (двухзарядовая модель).

Оптико-электрические исследования при действии электронного пучка.

Возбужденные состояния при радиолизе льда.

## **Глава VIII. Радиолиз в поле периодического источника.**

Периодическое излучение-последовательность импульсов прямоугольной формы.

Случай аппроксимации периодического излучения последовательностью  $\delta$ -образных импульсов.

Радиолиз сернокислого железа.

Радиолиз водных растворов, насыщенных закисью азота и водородом.

Радиолиз водно-спиртовых смесей, содержащих йодистый метил.

Радиолиз водно-спиртовых смесей, содержащих трифторидметан.

Специфические особенности радиолиза в поле периодического источника.

## **Глава IX. Математические методы обработки результатов кинетических исследований. Применение ЭВМ.**

Кинетика в импульсном радиолизе.

Использование эмпирических методов.

Электронные моделирующие установки.

Моделирование кинетики превращений в растворах лактозы.

Планирование эксперимента и применение вычислительных машин.